

**Ein Beitrag zur Konformationsanalyse
asymmetrischer Ethane**

Peter Capriel

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ein Beitrag zur Konformationsanalyse
asymmetrischer Ethane

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Peter Capriel

aus

Bukarest

1978

1. Berichterstatter: Prof.Dr.G.Binsch

2. Berichterstatter: Priv.Doiz.Dr.R.Knorr

Tag der mündlichen Prüfung: 14.6.1978



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter
Leitung von

Herrn Prof. Dr. Gerhard Binsch

am Institut für Organische Chemie der Universität
München in der Zeit von Mai 1973 bis Juni 1977 durch-
geführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die
zahlreichen wertvollen Ratschläge und Diskussionen
und für die stets erwiesene persönliche Förderung.

Weiter gilt mein Dank den Mitarbeitern des Physi-
kalischen und Analytischen Labors; insbesondere
Herrn H. Huber für seine freundliche Hilfe bei
technischen Schwierigkeiten mit den Spektrometern
und Gaschromatographen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
1. Bedeutung und Methoden der Konformations- analyse	1
2. Konformationsanalyse acyclischer Systeme	3
II. Synthesen	9
III. Zeitlich gemittelter Geminal-Anisochronis- mus und Ligandenkonstanten in asymmetrisch substituierten Ethanen	16
1. Zur Theorie der Ligandenkonstanten ..	16
1.2 Das mathematische Modell	18
1.3 Problematik des mathematischen Modells	22
2. Experimentelle Ergebnisse	23
2.1 Die Chlor-Serie	23
2.2 Weitere Ligandenkonstanten	32
2.3 ρ_H und ρ_{Ph} -Werte	37
3. Diskussion	39
IV. Die theoretische Ermittlung des Propor- tionalitätsfaktors mit Hilfe der empirischen Kraftfeldmethode	44
1. Theoretische Aspekte	44

2. Spannungsenergien	47
3. Diskussion	59
4. Optimierte Geometrien	68
5. Diskussion	83
V. Die experimentelle Ermittlung des Proportionalitätsfaktors mit Hilfe der indirekten NMR Methode	85
1. Theoretische Aspekte	85
2. Experimentelle Ergebnisse	88
2.1 Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten	89
3. Optimierte freie Enthalpiedifferenzen	106
4. Diskussion	111
VI. Zusammenfassung	114
VII. Experimenteller Teil	118
A. Physikalische Meßgeräte und Technik der NMR-Messungen	118
B. Synthesen	121
Literaturverzeichnis	140
Lebenslauf	145

I. Einleitung und Problemstellung

1. Bedeutung und Methoden der Konformationsanalyse

Die Interpretation der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Reaktivität als Funktion der inneren Mobilität der Moleküle stellt das Ziel der Konformationsanalyse dar. Seit der Publikation der Pionierarbeit Bartons¹ hat dieses Konzept immer mehr an Bedeutung gewonnen².

Für kleine, einfache Systeme lassen sich die verschiedenen, von dieser inneren Mobilität abhängigen Effekte sowohl qualitativ als auch quantitativ gut beschreiben.

Die Vielfalt dieser Effekte in größeren Molekülen macht die Anwendung der für einfache Systeme gültigen quantitativen Beziehungen natürlich viel schwieriger. Es ist aber klar, daß man für das Verständnis selbst der qualitativen Konsequenzen der Konformationsfaktoren für die physikalischen, chemischen und insbesondere biochemischen Eigenschaften der Makromoleküle detaillierte quantitative Kenntnisse über Konformationseffekte in einfachen Modellverbindungen benötigt.

Das Cyclohexanmolekül stellt eine geeignete Modellverbindung für quantitative Untersuchungen³ dar, insbesondere weil ein Substituent normalerweise nur zwei gut definierte Stellungen einnehmen kann. Das umfangreiche Datenmaterial über Cyclohexan⁴ wurde im wesentlichen mit einer der folgenden Methoden⁵ bestimmt.

- (1) Die Äquilibrierung von polysubstituierten Cyclohexanen, die eine bevorzugt in äquatorienler Stellung liegende "holding group" (t-Butyl) enthalten. Die auf diese Weise ermittelte freie Konformations-Enthalpie der Liganden bezieht sich selbstverständlich auf das mit der "holding group" substituierte Cyclohexan. Der Unterschied gegenüber dem nichtsubstituierten System ist aber im allgemeinen nicht signifikant⁴.
- (2) Die "indirekte" NMR-Methode beruht auf dem Vergleich der experimentell beobachteten zeitlich gemittelten chemischen Verschiebungen und/oder Kopplungskonstanten mit Werten, die aus strukturell analogen aber konformationell homogenen Modell-Verbindungen herrühren. Die Methode ist begrenzter als die chemische Äquilibrierung und führt manchmal zu unzuverlässigen Ergebnissen^{6,7}.
- (3) In der "direkten" NMR-Methode werden die Populationen der beiden Formen durch die Integration der NMR-Signale bei tiefer Temperatur ermittelt, wo die Ringinversion langsam auf der NMR-Zeitskala ist⁷. Wenn die Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, erhält man die Enthalpie- und Entropiedifferenzen, die man auf jede beliebige Temperatur extrapolieren kann⁷. Da diese Methode nicht auf eine Modellverbindung angewiesen ist, ist sie frei von Fehlern, die in der Methode 1 und 2 unvermeidlich sind.

2. Konformationsanalyse acyclischer Systeme

Die Möglichkeiten, die oben erwähnten Methoden auf die Konformationsanalyse acyclischer Systeme anzuwenden, sind demgegenüber viel begrenzter. Konformativ homogene Modellverbindungen sind normalerweise nicht zugänglich. Die Äquilibrierungsmethode scheidet daher fast völlig aus. Die direkte NMR-Methode scheitert in den meisten Fällen an den zu kleinen Barrieren. Eine Rotationsbarriere von mindestens 6 kcal/Mol ist in diesem Fall notwendig^{8,9}. Wenn man von Spezialmethoden (IR- und Raman-Spektroskopie^{2,10}, Mikrowellen-Spektroskopie², Messung von Dipolmomenten^{2,11}) absieht, verbleibt demnach lediglich die indirekte NMR-Methode. Hierbei kam die Messung zeitlich gemittelter vicinaler Kopplungskonstanten bisher fast ausschließlich zur Anwendung¹².

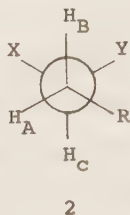
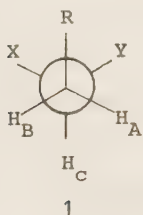
Bei 1,2-disubstituierten Ethanen XCH_2CH_2Y , für die man bei Raumtemperatur ein AA'BB' Spektrum beobachtet, besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen den gemessenen vicinalen Kopplungskonstanten J_{AB} und $J_{AB'}$, gauche und trans Kopplungskonstanten J_g und J_t , und den Populationen der gauche und trans Diastereomeren P_g und P_t , nämlich

$$J_{AB} = P_t J_g + P_g (J_g + J_t)$$

$$J_{AB'} = P_t J_t + 2P_g J_g$$

$$1 = P_t + 2P_g$$

Da die funktionelle Abhängigkeit vicinaler Kopplungskonstanten vom Diederwinkel näherungsweise bekannt ist¹³, ermöglichen diese Gleichungen eine semiquantitative Bestimmung der gauche-trans Gleichgewichtskonstante. Diese Näherungsmethode versagt jedoch bei asymmetrischen Ethanen des Typs RCH_2-CHXY .



Zur Lösung des Gleichungssystems

$$J_{AC} = P_1 J_g + P_2 J'_g + P_3 J_t$$

$$J_{BC} = P_1 J''_g + P_2 J'_t + P_3 J'''_g$$

$$1 = P_1 + P_2 + P_3$$

müßten 4 verschiedene gauche und 2 verschiedene trans Kopplungskonstanten bekannt sein. Da man erwarten muß, daß die Unterschiede innerhalb der gauche und innerhalb der trans Kopplungskonstanten sehr klein sind, ist eine zuverlässige Berechnung der Populationen mit Hilfe einer

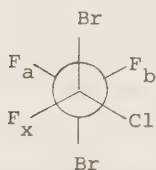
approximativen Beziehung wie der Karplus Gleichung¹³ nicht mehr möglich. Selbstverständlich scheidet diese Methode ohnehin ganz aus, wenn nicht mindestens einer der Liganden am asymmetrischen Kohlenstoff ein Wasserstoffatom ist.

Das auf einige substituierte Ethane erstmals angewandte Verfahren von Gutowsky et al¹⁴ umgeht die oben erwähnte Schwierigkeit. Die zeitlich gemittelten NMR-Parameter (Kopplungskonstanten oder chemische Verschiebungen) werden bei mehreren Temperaturen gemessen, und das System von Gleichungen des Typs

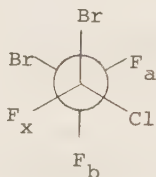
$$X = P_1 X_1 + P_2 X_2 + P_3 X_3$$

wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelöst. Diese Methode versagt jedoch bei asymmetrisch substituierten Ethanen des Typs RCH_2-CXYZ , wo drei unterscheidbare Konformere vorhanden sind. Erstens deswegen, weil der vorhandene Temperaturbereich nicht groß genug ist, um die NMR-Parameter genügend zu verändern. Zweitens ist die minimisierte Funktion entweder nicht empfindlich genug oder zu empfindlich gegenüber bestimmten Parametern. Mit anderen Worten, eine breite Skala von Enthalpiedifferenzen kann zu nicht unterscheidbaren Anpassungen führen⁹. In diesem Sinne stellt die Verbindung $BrCF_2-CBrClF$ ein repräsentatives Beispiel dar. In Tab. 1 sind die von Gutowsky, Belford und McMahon¹⁴ indirekt berechneten Parameter den später von

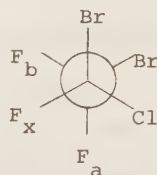
Newmark und Sederholm⁸ bei tiefer Temperatur direkt gemessenen gegenübergestellt; man erkennt, daß die indirekte Methode hier völlig versagt hat.



1



2



3

Tab.1. Berechnete und experimentelle Parameter für $\text{BrCF}_2\text{-CBrClF}$

Konformer	NMR-Daten [Hz] ^a					
	δ_{ab}		J_{ax}		J_{bx}	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
1	75	244,6	8,9	-11,8	41,6	-14,8
2	178	-11,0 ^e	38,7	-14,0	5,3 ^f	-14,0 ^f
3	-273	-210,3	-12,0	-20,3	-10,5	-21,3

Konformer	ΔG° [cal/Mol]			
	ber.			exp.
1	0 ^b	230 ^c	0 ^d	0,0
2	0	0	0	313
3	2695	605	645	746

^a56,4 MHz

^bber. aus J_{ax}

^cber. aus J_{bx}

^dber. aus $\delta_a - \delta_b$

^eber. Wert

^f0,5 ($J_{ax} + J_{bx}$)

Die Abhängigkeit der Konformerpopulationen von der dielektrischen Konstante des Lösungsmittels wurde von Abraham et al.¹⁵ für die Ermittlung der Kopplungskonstanten und der Konformerpopulationen benutzt. Das Verfahren ist der Gutowsky Methode ähnlich, mit der Ausnahme, daß Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkungen anstatt der Boltzmann Verteilung verwendet werden. Das setzt voraus, daß die Konformeren Dipol- und Quadrupolmomente haben, die sich stark voneinander unterscheiden. Zu erwähnen wäre auch die empirische Kraftfeldberechnung der Konformationsenergien^{16,17}, die man offenbar für acyclische Systeme benutzen kann.

Vor einiger Zeit ist in Anlehnung an Arbeiten von Ugi und Ruch^{18,19} ein Formalismus vorgeschlagen worden²¹, der eine Beziehung herstellt zwischen den zeitlich gemittelten chemischen Verschiebungsdifferenzen $\langle \Delta \rangle$ zweier geminaler Gruppen G in Verbindungen des Typs RCG_2CXYZ und charakteristischen Konstanten λ der Liganden X, Y, Z. Durch Ausnützung der hohen Empfindlichkeit der chemischen Verschiebungen des ^{19}F Kerns gelang es^{20,21}, derartige Ligandenkonstanten für die fünf Liganden Br, Cl, F, Ph, H durch Vermessung einer vollständigen Serie von 10 Verbindungen der allgemeinen Formel $BrCF_2-CXYZ$ zu ermitteln. Ein heuristisches mathematisches Modell²¹, das im Kap. III näher erläutert wird, gestattet es im Prinzip, aus den so ermittelten λ -Werten die freien Enthalpiedifferenzen zwischen den Konformeren innerhalb eines

Proportionalitätsfaktors zu berechnen.

Die Themenstellung der vorliegenden Arbeit basiert auf diesen Untersuchungen. Im einzelnen bestand die Aufgabe darin, (1) die Messungen an der Brom-Serie durch Darstellung und Analyse der ^{19}F -NMR-Spektren einer vollständigen Serie von 10 Verbindungen mit denselben Ligandenkombinationen und $\text{R}=\text{Cl}$ auszudehnen und damit die Gültigkeit des Formalismus zur Ermittlung von Ligandenkonstanten zu testen; (2) durch gezielte Synthese ausgewählter Modellverbindungen Konstanten für weitere Liganden zu ermitteln und einen Versuch ihrer physikalischen und chemischen Deutung zu unternehmen; (3) eine Methode zu finden, die es gestattet, die unbekannten Proportionalitätsfaktoren ohne Zuhilfenahme von Tieftemperaturinformation entweder direkt experimentell zu bestimmen oder zumindest theoretisch näherungsweise abzuschätzen.

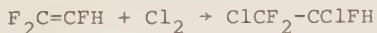
II. Synthesen

Die in der vorliegenden Arbeit studierten asymmetrisch substituierten Ethane haben die allgemeine Formel $\text{RCF}_2\text{-CXYZ}$, wobei R gleich Brom, Chlor, Wasserstoff oder Phenyl sein kann. Die anderen drei Substituenten X, Y, Z können H, F, Cl, Br, I, Ph, CF_3 , OH, OCH_3 oder CH_3 sein, wobei stets $X \neq Y \neq Z$.

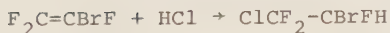
Die Numerierung der Verbindungen 1 - 10 folgt der in Tab.2 (Kap.III) gewählten.

Die ersten beiden Verbindungen 1 und 2 wurden durch Chlor- bzw. HCl-Addition an die Doppelbindung des Trifluorethylens bzw. Bromtrifluorethylens dargestellt (Schema I).

Schema I:



1

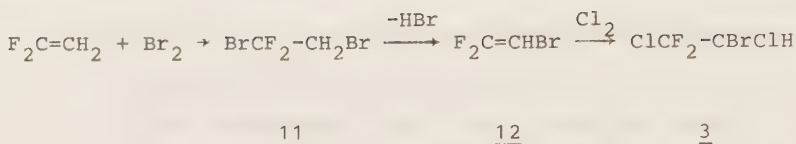


2

Versuche, die Verbindung 2 nach der Methode von H.L.Yale²² herzustellen, blieben erfolglos.

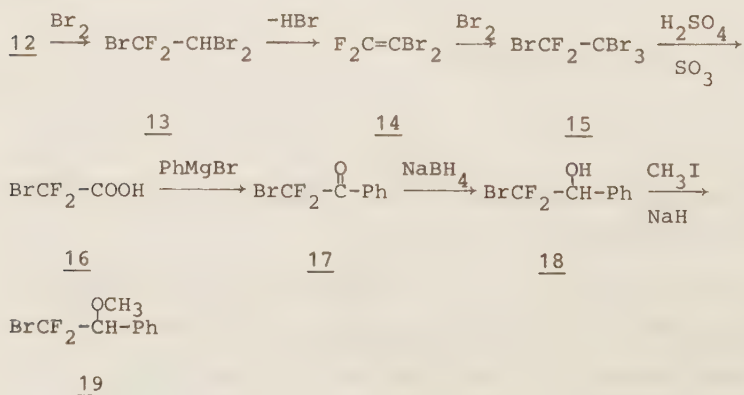
Die Brom-Addition an 1,1-Difluorethylen nach Grindahl et al.²³ führte zum Dibromderivat 11, welches durch HBr-Abspaltung und anschließende Chlor-Addition an 12 die gewünschte Verbindung 3 lieferte (Schema II).

Schema II:



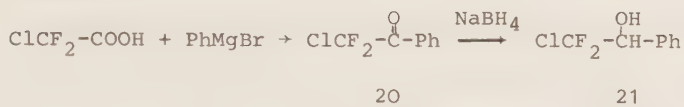
Die Brom-Addition²⁴ an 12, gefolgt von HBr-Abspaltung²⁵ und einer weiteren Brom-Addition, führte zum Tetrabromderivat 15, dessen Hydrolyse²³ unter extremen Bedingungen ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$) die Bromdifluoressigsäure 16 lieferte. Die Kondensation von 16 mit Phenylmagnesiumbromid nach Cohn und Bergmann²⁵ und die anschließende Reduktion des entstandenen Ketons mit NaBH_4 führten zum Alkohol 18. Die Verbindung 19 entstand durch Methylierung der OH-Gruppe des Alkohols 18 mit $\text{CH}_3\text{I}/\text{NaH}$, nach einer allgemeinen Methode²⁶ (Schema III).

Schema III:



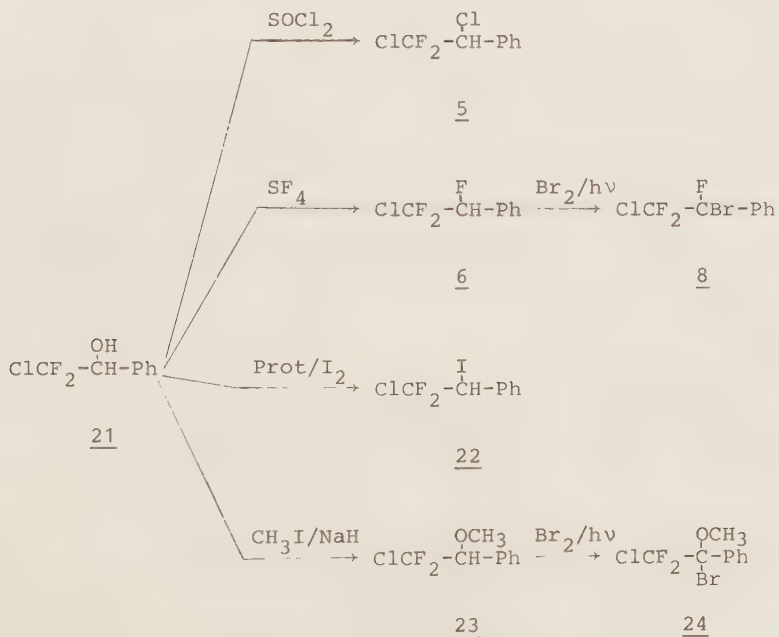
Durch ähnliche Reaktionen wurden die Verbindungen 20 und 21 hergestellt (Schema IV).

Schema IV:



Aus dem Alkohol 21 kann man zahlreiche Verbindungen darstellen (Schema V).

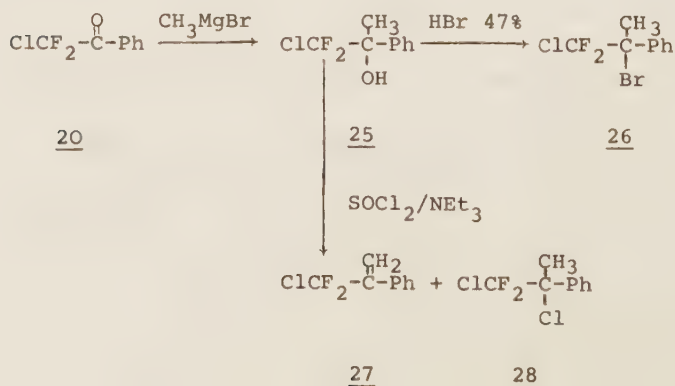
Schema V:



Die Reaktion²⁴ von 21 mit SOCl_2 führte zum Dichlorderivat 5. Bei der Behandlung des Alkohols 21 mit SF_4 entstand das entsprechende Fluorderivat 6, dessen radikalische Bromierung die Verbindung 8 ergab. Versuche, die Verbindung 8 durch BrCl -Addition an das Trifluorstyrol zu erreichen, blieben erfolglos. Ebenso scheiterten Versuche, die Verbindung 6 durch HCl -Addition an Trifluorstyrol herzustellen. Bei 150°C , in Anwesenheit von SnCl_4 als Katalysator isolierte man hauptsächlich Hexafluor-Diphenylcyclobutan, eine schon bekannte Substanz²⁷. Die Umsetzung von 21 zum Iodderivat 22 erfolgte nach der klassischen Methode durch Behandlung mit rotem Phosphor und Iod. Die Methylierung der OH-Gruppe des Alkohols 21 mit $\text{CH}_3\text{I}/\text{NaH}$, unter denselben Bedingungen wie bei der Verbindung 19, lieferte das Methoxyderivat 23, dessen radikalische Bromierung das Bromderivat 24 ergab.

Die nukleophile Addition von Methylmagnesiumbromid an die Carbonylgruppe des Ketons 20 ergab den tertiären Alkohol 25 (Schema VI).

Schema VI:



Die Brom-Addition nach Drysdale et al.²⁹ führte zum Dibromderivat 32, die BrCl-Addition²⁴ ergab die Verbindung 4. Die HBr-Abspaltung aus 32 gelang mit guter Ausbeute in Anwesenheit von t-BuOK in abs. Ether. Im Gegensatz dazu lieferte die HCl-Abspaltung aus 4 in DMSO als Lösungsmittel²⁴ sehr kleine Ausbeute. Durch die Chlor-Addition an 33 entstand die Verbindung 7.

Die Chlor-Addition an α,β,β -Trifluorstyrol²⁴ verlief mit guter Ausbeute und führte zur Verbindung 9 (Schema IX).

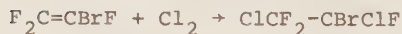
Schema IX:



9

Bei der Chlor-Addition an Bromtrifluorethylen entstand neben anderen Produkten³³ auch die gewünschte Verbindung 10, die gaschromatographisch isoliert wurde (Schema X).

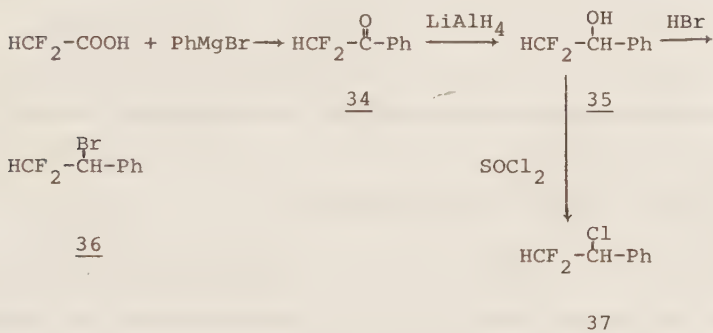
Schema X:



10

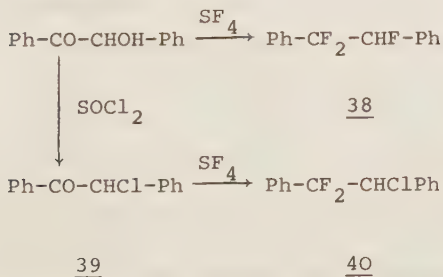
Die Umsetzung von Difluoressigsäure mit Phenylmagnesiumbromid (Schema XI) lieferte das Keton 34, dessen Reduktion mit LiAlH_4 zum Alkohol 35 führte. Die weiteren Umsetzungen von 35 zum Brom-Derivat 36 und Chlor-Derivat 37 wurden mit HBr (47%) bzw. SOCl_2 durchgeführt.

Schema XI:



Das Trifluorderivat 38 wurde in guter Ausbeute durch Umsetzung von Benzoin mit SF_4 (Schema XII) erhalten.

Schema XII:

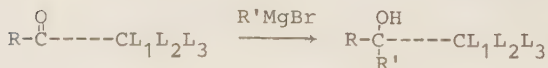


Das Desylchlorid 39 wurde nach der Methode von L.F. Fieser³⁰ dargestellt. Die Umsetzung mit SF₄ führte zu 40. Die Strukturen der neu hergestellten Verbindungen 3, 6, 7, 8, 19, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 34, 35, 36, 37, 38, 40 folgen zweifelsfrei aus den Elementaranalysen, Massenspektren und IR- und NMR-Daten. Einzelheiten darüber finden sich im Experimentellen Teil.

III. Zeitlich gemittelter Geminal-Anisochronismus und Liganden-Konstanten in asymmetrisch substituierten Ethanen

1. Zur Theorie der Liganden-Konstanten

Im Jahre 1965 hat Ugi¹⁸ eine einfache Gleichung vorgeschlagen, mit der das Produktverhältnis V der Diastereomeren bei asymmetrischen Synthesen vom Typ



mit skalaren Parametern λ_1 , λ_2 , λ_3 , die für die Substituenten L₁, L₂, L₃ charakteristisch sind, in einen quantitativen Zusammenhang gebracht werden kann, nämlich

$$\log V = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1)$$

Diese Gleichung gilt zwar für einen Einzelfall exakt, enthält aber 3 Unbekannte und ist daher in der Praxis wertlos, es sei denn, daß sich die Ligandenparameter auf eine Serie analoger Verbindungen übertragen lassen.

Ugi fand, daß dies näherungsweise der Fall ist und daß die durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus einer genügenden Anzahl von analogen Beispielen ermittelten Ligandenparameter mit intuitiven Vorstellungen über die "Größe" der Liganden übereinstimmen.

Die Theorie, die dieser Beobachtung nachfolgte, kulminierte in einer allgemeinen algebraischen Theorie des Chiralitätsphänomens^{19,34} in der Chemie.

Die zeitlich gemittelte chemische Verschiebungsdifferenz $\langle \Delta \rangle$ (geminaler Anisochronismus) zwischen den diastereotopen Sonderkernen G in Verbindungen des Typs RCG_2-CXYZ hat genau diesselben mathematischen Eigenschaften einer sogenannten "Chiralitätsfunktion" χ wie $\log V$, nämlich

- 1) χ wird gleich Null, wenn zwei von den Liganden X, Y oder Z identisch sind;
- 2) χ ändert das Vorzeichen, wenn zwei Liganden vertauscht werden.

Prinzipiell genügen $n-1$ Messungen, um die Werte für $n(>3)$ verschiedene Liganden feststellen zu können¹⁹; es ist aber wünschenswert, sie aus einer größeren Zahl von gemessenen $\langle \Delta \rangle$ Werten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu ermitteln.

Eine solche Chiralitätsfunktion wurde schon für die zehn Verbindungen mit der allgemeinen Formel $BrCF_2-CXYZ$ verwendet,

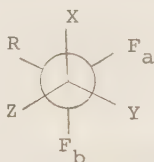
wobei X, Y und Z allen möglichen Kombinationen zwischen den fünf verschiedenen Substituenten Br, Cl, F, Ph und H entsprechen. Anhand dieser Chiralitätsfunktion und eines einfachen mathematischen Modells wurde eine empirische Beziehung zwischen dem zeitlich gemittelten Geminal-Anisochronismus und den freien Enthalpiedifferenzen der einzelnen Konformeren gefunden²¹.

1.2 Das mathematische Modell²¹

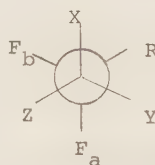
Die einzelnen Konformeren werden mit den Buchstaben α , β und γ gekennzeichnet.



α



β



γ

Die Buchstaben μ , ν und σ beziehen sich auf jede cyclische Vertauschung von α , β und γ .

Die nach dem Uhrzeigersinn geordneten Liganden X, Y und Z entsprechen der abnehmenden Prioritätsordnung in der Cahn-Ingold-Prelog Sequenz. Man definiert nun

$$\Delta_{\mu} = \delta_{\mu}^a - \delta_{\mu}^b \quad (1)$$

$$\langle \Delta \rangle = \sum_r^{\alpha, \beta, \gamma} P_r \cdot \Delta_r \quad (2)$$

Die Gleichung (1) stellt die chemische Verschiebungsdifferenz zwischen den geminalen Fluoratomen in den einzelnen Konformeren dar. Die Gl.(2) erlaubt die Berechnung der populationsgemittelten chemischen Verschiebungsdifferenz.

Die freie Enthalpiedifferenz zwischen den Konformeren wird von Gl.(3) gegeben und damit wird auch das absolute Vorzeichen dieser Größe festgesetzt.

$$G_{\mu\nu}^O = G_{\nu}^O - G_{\mu}^O \quad (3)$$

Als Chiralitätsfunktion wird ein einfaches Produkt zwischen Differenzen von Liganden-Konstanten am asymmetrischen Zentrum verwendet (Gl.4).

$$\chi = (\lambda_x - \lambda_y)(\lambda_y - \lambda_z)(\lambda_z - \lambda_x) \quad (4)$$

Offensichtlich erfüllt Gl.(4) die oben erwähnten mathematischen Bedingungen. Durch Minimisierung des Funktionalen (5)

$$g = \sum_{j=1}^m (\langle \Delta \rangle_j - \chi_j)^2 \quad (5)$$

mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate kann man die Liganden-Konstanten bestimmen.

Das Chiralitätsprodukt (4) erfüllt zusätzlich noch folgende Eigenschaften, nämlich

$$(\lambda_x - \lambda_y) + (\lambda_y - \lambda_z) + (\lambda_z - \lambda_x) = 0 \quad (6)$$

$$\chi(\lambda + c) = \chi(\lambda) \quad (7)$$

$$\chi(c \cdot \lambda) = c^3 \chi(\lambda) \quad (8)$$

wobei c eine willkürliche Konstante darstellt. In der Gl.(7) kann man einen λ -Parameter willkürlich fixieren, z.B. kann man $\lambda_H = 0$ nehmen. Aus Gl.(8) geht hervor, daß χ in ein Produkt von zwei Funktionen aufgespalten werden kann.

$$\chi = \rho \cdot \chi' \quad (9)$$

Diese Eigenschaft ist dann nützlich, wenn die λ -Parameter, die aus einer Serie herrühren, auf eine andere Serie mit einem anderen R-Substituenten übertragen werden können.

Die freien Enthalpiedifferenzen zwischen den einzelnen Konformeren können durch eine ähnliche Gleichung verknüpft werden. Die Gl.(10) erfüllt offensichtlich die Eigenschaften einer Chiralitätsfunktion.

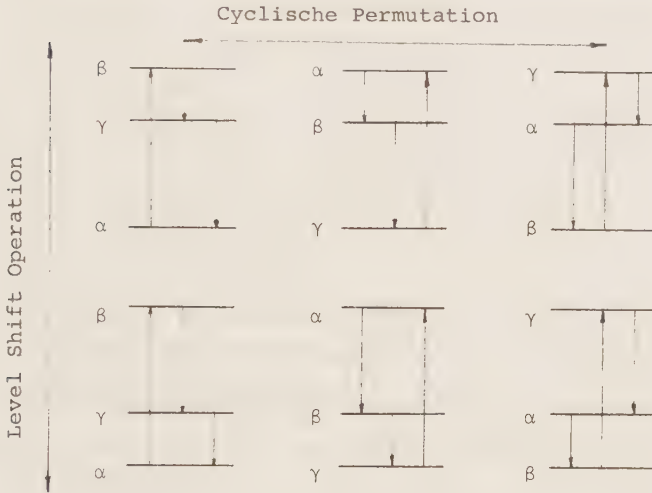
$$\Gamma = (\Delta G_{\alpha\beta}^O) (\Delta G_{\beta\gamma}^O) (\Delta G_{\gamma\alpha}^O) \quad (10)$$

$$\Delta G_{\alpha\beta}^O + \Delta G_{\beta\gamma}^O + \Delta G_{\gamma\alpha}^O = 0 \quad (11)$$

Die Beziehungen (4) und (10) bleiben unverändert bei cyclischen Vertauschungen von Liganden und/oder Konformeren.

Gl.(10) zeigt eine zusätzliche Invarianz-Eigenschaft bezüglich der in der Abb. 1 schematisch dargestellten Level Shift Operation.

Abb. 1. Schematische Darstellung der Invarianz-Eigenschaft der Funktion Γ



Die wichtigste Annahme in diesem mathematischen Modell ist die Tatsache, daß die freie Enthalpiedifferenz zwischen Konformeren, laut Gl. (12), nur von vicinalen gauche Wechselwirkungen kontrolliert wird,

$$\Delta G_{\xi\eta}^0 = f (\lambda_u - \lambda_v) \quad (12)$$

wobei die Index-Paare $[\xi\eta, UV]$ den Kombinationen $[\mu\nu, XY]$, $[\nu\sigma, YZ]$ und $[\sigma\mu, ZX]$ oder $[\mu\nu, XY]$, $[\nu\sigma, ZX]$ und $[\sigma\mu, YZ]$ entsprechen. Der Proportionalitätsfaktor f hat die Dimension von Energie dividiert durch die Kubikwurzel aus einer chemischen Verschiebung

$$f = (\Gamma/\chi)^{1/3} \quad (13)$$

1.3. Problematik des mathematischen Modells

Die praktische Anwendung des Modells in der Konformationsanalyse acyclischer Systeme setzt voraus, daß man die folgenden Fragen positiv beantworten kann:

- welches absolute Vorzeichen hat der geminale Anisochronismus in jeder einzelnen Verbindung ?
- wie ist die relative Anordnung der freien Enthalpie-Niveaus?
- wie groß ist der Proportionalitätsfaktor f aus der Gl.(12) ?

Das Modell wurde für die vollständige Serie mit der allgemeinen Formel $\text{BrC}_1\text{F}_2-\text{C}_2\text{XYZ}$ benutzt^{20,21}, wofür die Tieftemperaturmessungen die notwendigen Informationen (Vorzeichen des Geminale-Anisochronismus, Energieniveaus, Faktor f) lieferten.

Offensichtlich stellen sich gleich folgende Fragen:

- inwiefern ist dieses Modell auch für andere Systeme anwendbar, z.B. solche, die statt Brom einen Chlor-, Wasserstoff- oder Phenyl-Rest am Kohlenstoffatom 1 des Ethangerüsts besitzen ?
- sind die Liganden-Konstanten, die für eine Serie ermittelt wurden, auf eine andere Serie übertragbar ?
- kann man Liganden-Konstanten auch für andere Substituenten (außer Br, Cl, F, Ph) ermitteln ?
- sind die Liganden-Konstanten physikalisch sinnvoll zu interpretieren ?

- und anschließend lautet die wichtigste Frage: kann man Konformationsanalyse in acyclischen Systemen betreiben, ohne daß man die Information aus den Tieftemperatur-spektren benutzen muß ? Mit anderen Worten, kann man aus einem solchen einfachen mathematischen Formalismus brauchbare Information extrahieren, welche für die Konformationsanalyse notwendig ist ?

2. Experimentelle Ergebnisse

Die Prinzipien der Messung und der Spektrenanalyse sind im Experimentellen Teil (Teil A) beschrieben.

2.1. Die Chlor-Serie

Die vollständige Serie mit der allgemeinen Formel $\text{ClCF}_2\text{-CXYZ}$, wobei die Substituenten X, Y und Z allen möglichen Kombinationen von H, Br, Cl, F und Phenyl entsprechen, wurde im Hinblick auf dieses Modell untersucht.

Tabelle 2 enthält die ^{19}F -NMR-Daten bei Raumtemperatur für die zehn Verbindungen der Chlor-Serie.

Tab. 2. ^{19}F -NMR-Daten^a bei Raumtemperatur für die Serie $\text{ClCF}_2\text{-CXyz}$ (0,4 M-Lösungen in CFCl_3)

Nr.	Verbindung	Chemische Verschiebungen ^b [ppm]			Kopplungskonstanten ^b [Hz]							
		$\langle \delta_A \rangle$	$\langle \delta_B \rangle$	$\langle \delta_M \rangle$	$ \langle \Delta \rangle $ [ppm]	$ \langle J_{AB} \rangle $	$ \langle J_{AM} \rangle $	$ \langle J_{BM} \rangle $	$ \langle J_{AQ} \rangle $	$ \langle J_{BQ} \rangle $	$ \langle J_{MQ} \rangle $	
1	$\text{ClCF}_2\text{-CHFCI}$	-67,292	-69,888	-148,197	2,596	170,9	15,0	15,1	3,7	4,6	48,0	
2	$\text{ClCF}_2\text{-CHBrBr}$	-65,195	-68,209	-151,488	3,014	170,0	18,9	18,1	4,2	6,5	47,2	
3	$\text{ClCF}_2\text{-CHClBr}$	-60,152	-61,992		1,840	160,8			5,7	6,5		
4	$\text{ClCF}_2\text{-CHBrPh}$	-53,357	-59,725		6,368	161,7			6,0	14,1		
5	$\text{ClCF}_2\text{-CHClPh}$	-58,165	-61,316		3,151	163,1			7,4	10,3		
6	$\text{ClCF}_2\text{-CHFPPh}$	-65,407	-66,573	-167,338	1,166	169,2	16,9	16,6	7,1	7,2	44,0	
7	$\text{ClCF}_2\text{-CClBrPh}$	-58,914	-58,914		0,0							
8	$\text{ClCF}_2\text{-CFBrPh}$	-63,049	-63,864	-122,001	0,815	167,3	13,0					
9	$\text{ClCF}_2\text{-CFClPh}$	-66,177	-66,757	-120,887	0,580	168,9	10,0					
10	$\text{ClCF}_2\text{-CFClBr}$	-65,815	-66,675	-71,094	0,860	163,5	11,9					

^a A und B entsprechen den beiden geminalen Fluoratomen bei tieferem bzw. höherem Feld, M=F, Q=H relativ zu CFCl_3 als internem Standard; die negativen Vorzeichen bedeuten Verschiebungen

zu höherem Feld (niedrigerer Frequenz). Die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimale ist ≤ 3 Einheiten.

Nur für drei Verbindungen, nämlich 4, 5 und 9, waren Tieftemperaturmessungen²⁰ vorhanden und damit das Vorzeichen der chemischen Verschiebungsdifferenz zwischen den geminalen Fluoratomen eindeutig festgestellt. Für die übrigen Verbindungen der Chlor-Serie wurde das Vorzeichen des Geminal-Anisochronismus analog den Tieftemperaturmessungen für die Brom-Serie²⁰ angenommen. Für große chemische Verschiebungsdifferenzen erscheint dieses Verfahren gerechtfertigt. Es wird dann problematisch, wenn die chemischen Verschiebungsdifferenzen klein sind. Glücklicherweise wird dieser Nachteil durch die Tatsache kompensiert, daß die chemischen Verschiebungsdifferenzen für das Minimierungsverfahren umso unwichtiger werden, je kleiner ihr Betrag ist. Das war der Fall für die Verbindungen 6, 8 und 10 (siehe Tab. 3).

Das Minimierungsproblem der Gl.(5) wurde mit dem Programm GRID²¹ gelöst, das eine semisystematische Analyse der Fehler-Hyperfläche erlaubt.

Aus den zahlreichen Computer-Experimenten mit allen möglichen Vorzeichen-Kombinationen für die Verbindungen 6, 8 und 10 geht hervor, daß nur die Vorzeichen-Kombination $--+$ (siehe Tab. 3) richtig sein kann, da die berechneten Liganden-Konstanten derselben Sequenz folgen, wie die Liganden-Konstanten der Brom-Serie. Außerdem bedeutet die Vorzeichen-Kombination $--+$, daß das Vorzeichen des Geminal-Anisochronismus in den beiden Serien übereinstimmt (Tab. 3).

Tab. 3. Experimenteller und berechneter Geminal-Anisochronismus bei Raumtemperatur für die Serie $\text{BrCF}_2\text{-CXYZ}^{20,21}$ und $\text{ClCF}_2\text{-CXYZ}$

Nr.	X	Y	Z	$\text{BrCF}_2\text{-CXYZ}$		$\text{ClCF}_2\text{-CXYZ}$	
				a < Δ >exp.	< Δ >ber.	a < Δ >exp.	< Δ >ber.
1	Cl	F	H	3,878	4,079	2,596	2,872
2	Br	F	H	4,388	5,858	3,014	4,112
3	Br	Cl	H	3,311	3,594	1,840	2,251
4	Br	Ph	H	9,762	7,475	6,368	4,844
5	Cl	Ph	H	4,872	4,676	3,151	3,082
6	F	Ph	H	-1,883	-0,864	-1,166	-0,551
7	Br	Cl	Ph	0,0	0,795	0,0	0,489
8	Br	F	Ph	-2,037	-2,482	-0,815	-1,283
9	Cl	F	Ph	0,0	-1,460	0,580	-0,761
10	Br	Cl	F	1,674 ^b	1,816	0,860	0,274

a) 0,4M-Lösungen in CFCl_3

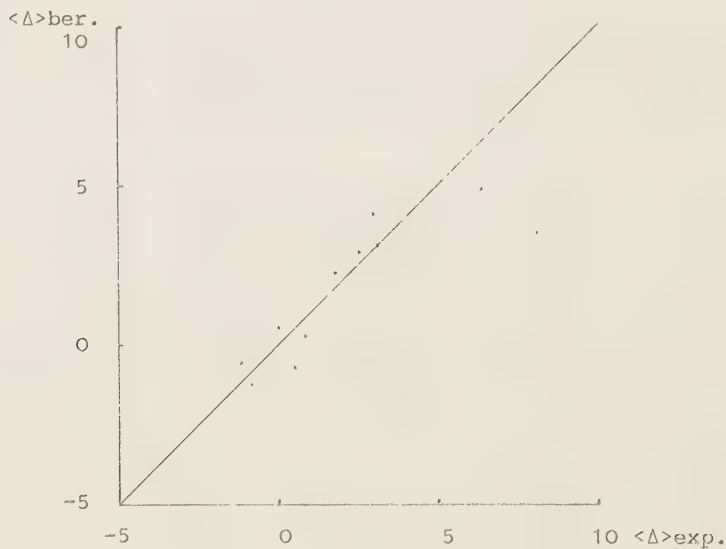
b) 0,4M-Lösungen in CF_2Cl_2

Die Tab. 4 enthält die Liganden-Konstanten bei Raumtemperatur für die beiden Serien. Die Liganden-Konstante für Wasserstoff wurde von vornherein als Null eingesetzt. Für die Berechnung der Standardabweichungen wurde eine modifizierte Version des statistischen Teils des Programmes SPIRAL³⁵ verwendet.

Tab. 4. Liganden-Konstanten bei Raumtemperatur für die Brom²¹- und Chlor-Serie

Typ	Brom-Serie	Standard-abweichung	Chlor-Serie	Standard-abweichung
λ_{Br}	-3,10	$\pm 0,12$	-2,68	$\pm 0,13$
λ_{Cl}	-2,67	$\pm 0,16$	-2,32	$\pm 0,16$
λ_{Ph}	-1,52	$\pm 0,47$	-1,33	$\pm 0,49$
λ_{F}	-0,83	$\pm 0,19$	-0,82	$\pm 0,26$
λ_{H}	0,0	-	0,0	-

Abb. 2. Regressionslinie für die Chlor-Serie



Aus Gl.(9) geht hervor, daß χ als Produkt von zwei Funktionen geschrieben werden darf; d.h. also

$$\chi_{\text{Br}} = \rho_{\text{Br}} \cdot \chi' \quad (14)$$

$$\chi_{\text{Cl}} = \rho_{\text{Cl}} \cdot \chi' \quad (15)$$

wobei χ_{Br} und χ_{Cl} den Geminal-Anisochronismus in der Brom- bzw. Chlor-Serie darstellen.

Wenn man Gl.(15) durch Gl.(14) dividiert und $\rho_{Br} = 1$ setzt, erhält man den ρ_{Cl} -Wert, womit man die Ligandenkonstanten für Verbindungen der Chlor-Serie mit Hilfe der Ligandenkonstanten aus der Brom-Serie berechnen kann. Es gibt zwei Möglichkeiten, den ρ_{Cl} -Wert zu bestimmen, nämlich aus dem mit Hilfe der Ligandenkonstanten berechneten Geminal-Anisochronismus (Spalten 6 und 8 der Tab. 3) oder aus dem experimentell direkt ermittelten (Spalten 5 und 7 der Tab. 3). Die so berechneten Zahlenwerte sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5 . ρ_{Cl} -Werte

Nr.	ρ_{Cl}^a	ρ_{Cl}^b
1	0,704	0,670
2	0,702	0,687
3	0,627	0,556
4	0,648	0,652
5	0,659	0,647
6	0,638	0,619
7	0,615	-
8	0,517	0,400
9	0,521	-
10	(0,151) ^c	0,514
	0,578 ^d	0,593 ^d

^a $\rho_{Cl} = \langle \Delta \rangle_{Cl}^{ber.} / \langle \Delta \rangle_{Br}^{ber.}$

^b $\rho_{Cl} = \langle \Delta \rangle_{Cl}^{exp.} / \langle \Delta \rangle_{Br}^{exp.}$

^c siehe Text

^d Durchschnittswerte

Hierbei ist die erste Berechnungsart der zweiten nicht nur deswegen vorzuziehen, weil die individuellen $\langle \Delta \rangle_i$ -Werte durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate bereits ausgeglichen sind, sondern auch weil pathologische Fälle nur ausnahmsweise auftreten können, während solche bei der zweiten Berechnungsart unter den 10 Verbindungen der Tab. 5 bereits zweimal vorkommen: in der dritten Spalte der Tab. 5 findet sich bei den Verbindungen 7 und 9 keine Eintragung, weil die formale Notwendigkeit einer Division durch Null (siehe Tab. 3) eine Berechnung vereitelt. Allerdings muß man auch bei der ersten Berechnungsart diejenigen Fälle ausschließen, bei denen der Betrag des Zählers oder des Nenners klein wird. Diese Einschränkung ergibt sich aus der Fehlerbetrachtung eines Quotienten $q=a/b$. Nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung erhält man für den absoluten Fehler den Ausdruck

$$\sigma_q^2 = \left(\frac{\sigma_a}{b} \right)^2 + \left(\frac{a \cdot \sigma_b}{b^2} \right)^2 \quad (16)$$

und für den relativen Fehler

$$\left(\frac{\sigma_q}{q} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b} \right)^2 \quad (17)$$

Man darf sicher annehmen, daß die absoluten Fehler der $\langle \Delta \rangle_i$ -Werte für alle Verbindungen in beiden Serien von ähnlicher Größenordnung sind. Wenn aber der Betrag eines

$\langle \Delta \rangle_i$ -Wertes selbst sehr klein wird, kann einer der Terme auf der rechten Seite von Gl. (16) sehr groß werden; unter solchen Bedingungen ist offenbar eine sinnvolle Berechnung des Quotienten $\rho_{Cl} = \langle \Delta \rangle_i^{Cl} / \langle \Delta \rangle_i^{Br}$ nicht mehr gewährleistet. Wie Tab. 3 zeigt, liegt ein derartiger Fall bei 10 vor. Der entsprechende ρ -Wert in der zweiten Spalte der Tab. 5 ist daher nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Die Ergebnisse der Tab. 5 bieten erstmals einen experimentellen Beleg für die Hypothese, daß sich die Ligandenparameter λ von einer Serie auf eine andere übertragen lassen. Gleichzeitig legt dieses Resultat die Vermutung nahe, daß die λ -Werte nicht nur mathematische Größen darstellen, sondern daß ihnen eine physikalische Bedeutung zukommt.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird ein mittlerer Wert von 0,6 für $\bar{\rho}_{Cl}$ (bzw. 1,6 für $\bar{\rho}_{Cl}^{-1}$) benützt. Damit ist dann auch eine explizite Umrechnung der Ligandenparameter von einer Serie auf eine andere möglich, z.B.

$$\lambda_i^{Cl} = \sqrt[3]{\bar{\rho}_{Cl}} \cdot \lambda_i^{Br} \quad (18)$$

bzw.

$$\lambda_i^{Br} = \sqrt[3]{\bar{\rho}_{Cl}^{-1}} \cdot \lambda_i^{Cl} \quad (19)$$

Ligandenparameter für die Bromserie werden im folgenden als "normalisierte" Ligandenparameter ($\rho_{Br}=1$) bezeichnet.

Sie können entweder direkt aus Messungen an Verbindungen der Brom-Serie stammen, oder aus Messungen an Verbindungen der Chlor-Serie indirekt nach Gl. (19) berechnet sein, oder sie können aus Messungen an Verbindungen beider Serien, gegebenenfalls nach Umrechnung, gemittelt sein; im letzteren Fall sprechen wir von "gemittelten normalisierten" Ligandenparametern.

2.2. Weitere Liganden-Konstanten

2.2.1. Methyl

Es wurden drei Verbindungen untersucht, deren ^{19}F -NMR-Daten in der Tab. 6 aufgeführt sind.

Tab.6. ^{19}F -NMR-Daten^a bei Raumtemperatur (0,4M-Lösung in CFCl_3)

Nr.	Verbindung	Chemische Verschiebungen ^b [ppm]		$ \langle \Delta \rangle $ [ppm]	Kopplungskonstanten ^b [Hz]	
		$\langle \delta_A \rangle$	$\langle \delta_B \rangle$		$ \langle J_{AQ} \rangle $	$ \langle J_{BQ} \rangle $
26	$\text{ClCF}_2\text{-CBrPhCH}_3$	-57,508	-57,508	0,0		
28	$\text{ClCF}_2\text{-CClPhCH}_3$	-61,347	-61,347	0,0		
29	$\text{ClCF}_2\text{-CPhCH}_3\text{H}$	-56,280	-56,280	0,0	10,9	10,9

a,b siehe Tab.2.

Die chemische Verschiebungsdifferenz ist überall gleich Null, so daß kein Vorzeichen-Problem auftritt. Mit den bereits bekannten λ -Werten der Chlor-Serie erhält man ein System von drei Gleichungen mit λ_{CH_3} als Unbekannte:

$$Y(1) = (\lambda_{\text{Br}} - \lambda_{\text{Ph}}) (\lambda_{\text{Ph}} - \lambda_{\text{CH}_3}) (\lambda_{\text{CH}_3} - \lambda_{\text{Br}})$$

$$Y(2) = (\lambda_{\text{Cl}} - \lambda_{\text{Ph}}) (\lambda_{\text{Ph}} - \lambda_{\text{CH}_3}) (\lambda_{\text{CH}_3} - \lambda_{\text{Cl}})$$

$$Y(3) = -(\lambda_{\text{Ph}} - \lambda_{\text{CH}_3}) \cdot \lambda_{\text{CH}_3} \cdot \lambda_{\text{Ph}}$$

woraus sich mit dem Programm GRID ein Wert $\lambda_{\text{CH}_3}(\text{Cl}) = -1,33$ ergab.

Analog berechnet man aus den mit einem Skalenfaktor von $\sqrt[3]{\rho_{\text{Cl}}}$ multiplizierten λ -Werten der Brom-Serie einen Zahlenwert von $\lambda_{\text{CH}_3}(\text{Cl}) = -1,52$.

Analog wurden auch die anderen Liganden-Konstanten bestimmt. Aus allen möglichen Vorzeichen-Kombinationen wurde diejenige ausgewählt, deren g-Funktional (Gl.5) den tiefsten Wert ergab.

2.2.2. Iod, Trifluormethyl, Methoxyl

Die entsprechenden ^{19}F -NMR-Daten bei Raumtemperatur sind in der Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7. ^{19}F -NMR-Daten^a bei Raumtemperatur (0,4M-Lösung in CFCl_3)

Nr. Verbindung	Chemische Verschiebungen ^b [ppm]		$ \langle \Delta \rangle $	Kopplungskonstanten ^b [Hz]		
	$\langle \delta_A \rangle$	$\langle \delta_B \rangle$		$ \langle J_{AB} \rangle $	$ \langle J_{AQ} \rangle $	$ \langle J_{BQ} \rangle $
22 $\text{ClCF}_2\text{-ClPhH}$	-46,169	-55,191	9,022	158,2	5,1	17,5
$\text{ClCF}_2\text{-ClClF}$			2,903 ^c			
$\text{ClCF}_2\text{-ClFH}$			2,461 ^c			
$\text{BrCF}_2\text{-CBBrCF}_3$			1,931 ^c			
$\text{ClCF}_2\text{-CClFCF}_3$			1,001 ^c			
23 $\text{ClCF}_2\text{-COCH}_3\text{PhH}$	-61,447	-63,552	2,105	165,6	7,2	8,0
19 $\text{BrCF}_2\text{-COCH}_3\text{PhH}$	-54,920	-58,236	3,316	163,8	7,3	9,2
24 $\text{ClCF}_2\text{-CBROCH}_3\text{Ph}$	-61,232	-61,232	0,0			

a,b siehe Tab. 2.

c l.f.t. Ref. 24

Die Vorzeichenkombinationen der chemischen Verschiebungsdifferenzen, die zu tiefsten Minima führten, sind in der Tab. 8 zusammengestellt. Die entsprechenden λ -Werte wurden mit Hilfe der bekannten λ -Werte der Chlor- bzw. Brom-Serie berechnet.

Tab. 8. Vorzeichenkombinationen der chemischen Verschiebungsdifferenzen und berechnete λ -Werte

Nr.	Verbindung	$\langle \Delta \rangle$	λ -Wert	
			Chlor-Serie	Brom-Serie
22	$\text{ClCF}_2\text{-ClPhH}$	+9,022		
	$\text{ClCF}_2\text{-ClClF}$	+2,903	$\lambda_{\text{I}}(\text{Cl})=-3,07$	$\lambda_{\text{I}}(\text{Cl})=-3,67$
	$\text{ClCF}_2\text{-ClFH}$	+2,461		
	$\text{BrCF}_2\text{-CBrFCF}_3$	+1,931	$\lambda_{\text{CF}_3}=-2,93$	$\lambda_{\text{CF}_3}=-3,35$
	$\text{ClCF}_2\text{-CClFCF}_3$	+1,001		
23	$\text{ClCF}_2\text{-COCH}_3\text{PhH}$	+2,105		
19	$\text{BrCF}_2\text{-COCH}_3\text{PhH}$	+3,316	$\lambda_{\text{OCH}_3}=-2,14$	$\lambda_{\text{OCH}_3}=-2,43$
24	$\text{ClCF}_2\text{-CBrOCH}_3\text{Ph}$	0,0		

2.2.3. Hydroxyl

Tab.9. Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungsdifferenz zwischen den geminalen Fluor-Atomen bei Raumtemperatur

Konzentration ^a	Chemische Verschiebungsdifferenz $ \langle\Delta\rangle $ [ppm]	
	$\text{ClCF}_2\text{-CHOHPh}$	$\text{BrCF}_2\text{-CHOHPh}$
0,2 M	2,028	3,409
0,3 M	1,912	3,329
0,4 M	1,822	3,253
0,5 M		3,208
0,6 M	1,716	3,139
0,8 M	1,632	3,056

^aLösungen in CFCl_3

Bei der Extrapolation der Daten in Tab. 9 auf unendliche Verdünnung erhält man folgende Werte:

$$(21) \text{ ClCF}_2\text{-CHOHPh} \quad |\langle\Delta\rangle| = 2,122 \text{ ppm}$$

$$(18) \text{ BrCF}_2\text{-CHOHPh} \quad |\langle\Delta\rangle| = 3,540 \text{ ppm}$$

Die Vorzeichen-Kombination (++) ergab das tiefste Minimum und einen Wert $\lambda_{\text{OH}} = -2,16$ aus den λ -Werten der Chlor-Serie und $\lambda_{\text{OH}} = -2,46$ aus den λ -Werten der Brom-Serie.

2.3. ρ_{H}^- und ρ_{Ph}^- -Werte

Tab.10. ^{19}F -NMR-Daten^a bei Raumtemperatur (0,4 M Lösung in CFCl_3)

Nr.	Verbindung	Chemische Verschiebungen ^b [ppm]			$ \langle \Delta \rangle $ [ppm]
		$\langle \delta_{\text{A}} \rangle$	$\langle \delta_{\text{B}} \rangle$	$\langle \delta_{\text{M}} \rangle$	
36	$\text{HCF}_2\text{-CHBrPh}$	-117,966	-117,966	-	0,0
37	$\text{HCF}_2\text{-CHClPh}$	-121,172	-121,172	-	0,0
38	$\text{PhCF}_2\text{-CHFPh}$	-105,722	-109,494	-121,186	3,772
40	$\text{PhCF}_2\text{-CHClPh}$	-100,170	-102,560		2,390

Nr.	Verbindung	Kopplungskonstanten ^{b,c} [Hz]				
		$ \langle J_{\text{AB}} \rangle $	$ \langle J_{\text{AM}} \rangle $	$ \langle J_{\text{BM}} \rangle $	$ \langle J_{\text{AQ}} \rangle $	$ \langle J_{\text{BQ}} \rangle $
36	$\text{HCF}_2\text{-CHBrPh}$				11,1	11,1
37	$\text{HCF}_2\text{-CHClPh}$				10,6	10,6
38	$\text{PhCF}_2\text{-CHFPh}$	256,9	13,4	13,4	8,4	8,0
40	$\text{PhCF}_2\text{-CHClPh}$	242,2			10,0	11,1

Nr.	Verbindung	Kopplungskonstanten ^{b, c} [Hz]		
		$ \langle J_{AQ} \rangle $	$ \langle J_{AP} \rangle $	$ \langle J_{BP} \rangle $
16	HCF ₂ -CHBrPh		55,1	55,1
17	HCF ₂ -CHClPh		55,1	55,1
18	PhCF ₂ -CHPh	44,5		
19	PhCF ₂ -CHClPh			

a, b siehe Tab. 2.

c_P = Proton am C¹; Q = Proton am C² (siehe Seite 22)

Die Einsetzung der Ligandenkonstanten der Brom-Serie in die folgenden Gleichungen

$$(\lambda_{Cl} - \lambda_{Ph})(\lambda_{Ph} - \lambda_H)(\lambda_H - \lambda_{Cl}) \cdot \rho_{Ph} = \pm 2,390$$

$$(\lambda_F - \lambda_{Ph})(\lambda_{Ph} - \lambda_H)(\lambda_H - \lambda_F) \cdot \rho_{Ph} = \pm 3,772$$

ergibt die Wertebereiche $\rho_{Ph} = 0,81$ und $\rho_{Ph} = 4,36$, während man aus den Quotienten der experimentellen Verschiebungs-differenzen für die Paare PhCF₂-CHBrPh/BrCF₂-CHClPh und PhCF₂-CHPh/BrCF₂-CHPh die Werte $\rho_{Ph} = 0,49$ und $\rho_{Ph} = 2,00$ berechnet. Die Ursache für die drastische Abweichung der Zahlen für die Verbindungen 18 ist ungeklärt. Auf Grund des Ligandenparameters für Theorie wurde man tatsächlich einen

ρ_{Ph} -Wert in der Gegend von +0,5 erwarten, aber auch diese Vermutung bedarf noch der Nachprüfung durch ein umfangreicheres experimentelles Material. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergab sich der ρ_{H} -Wert aus den beiden Verbindungen 36 und 37 übereinstimmend zu Null. Auch hier darf man allerdings vermuten, daß zukünftige Messungen einen zwar sehr kleinen, aber doch endlichen Wert ergeben werden.

3. Diskussion

Die Werte der Liganden-Konstanten für die beiden Serien sind in der Tab.11 zusammengefaßt. Die vierte Spalte enthält die normalisierten ($\rho_{\text{Br}}=1$) gemittelten Liganden-Konstanten.

Tab.11. Liganden-Konstanten bei Raumtemperatur

Ligand	Brom-Serie $\text{BrCF}_2\text{-CXYZ}$	Chlor-Serie $\text{ClCF}_2\text{-CXYZ}$	Normalisierte λ -Werte
I		-3,07	-3,99
CF_3			-3,40
Br	-3,10	-2,68	-3,14
Cl	-2,67	-2,32	-2,71
OCH_3			-2,50
OH			-2,50
CH_3		-1,33	-1,69
Ph	-1,52	-1,33	-1,55
F	-0,83	-0,82	-0,90
H	0	0	0

Wie aus der Tab.11 hervorgeht, sind die Ligandenkonstanten der Brom-Serie ausnahmslos größer als die von der Chlor-Serie. Diese Tatsache kann man intuitiv mit der sterischen Wechselwirkung zwischen Brom bzw. Chlor und den Substituenten X, Y, Z in Zusammenhang bringen. Die normalisierten Ligandenkonstanten sind in einer Reihenfolge, die der sterischen "Größe" entspricht und aus einfachen intuitiven Überlegungen zu erwarten ist. Die Tatsache, daß die Phenylgruppe "kleiner" als Chlor ist, bestätigt noch einmal die experimentellen Ergebnisse²⁰. Die Phenylgruppe wählt eine Konformation aus, in der die sterischen Wechselwirkungen minimal sind. Mit anderen Worten, der Benzolring und die zwei Kohlenstoffatome des Ethan-Gerüsts befinden sich in derselben Ebene, eine Annahme, die von den mit der Kraftfeld-Methode optimierten Geometrien (s. Kap.IV) bestätigt wurde. Für diejenigen Verbindungen, welche am asymmetrischen Kohlenstoffatom neben Phenyl auch Wasserstoff besitzen, ist jedoch eine Abweichung von der Koplanarität zu beobachten (siehe Kap.IV). Man erkennt, daß die λ -Werte für den Hydroxyl- und für den Methoxyl-Liganden identisch sind, was offenbar bedeutet, daß der OH-Wasserstoff bzw. die O-Methylgruppe keine bedeutsame Rolle in der sterischen Wechselwirkung der beiden Liganden spielen kann.

Zum Vergleich sind in der Tab.12 die konformationellen Energien ($-\Delta G_x^O$) für die gleichen Liganden für das Cyclohexansystem⁴ aufgeführt.



Tab. 12. ΔG_x^O -Werte nach Hirsch⁴

Ligand X	$-\Delta G_x^O$ [kcal/mol]
Ph	3,0
CF ₃	2,1
CH ₃	1,7
OCH ₃	0,6
OH	0,52
I	0,43
Cl	0,43
Br	0,38
F	0,15
H	0

Mit Ausnahme von Fluor und Trifluormethyl ergibt sich eine ganz andere Reihenfolge der Liganden. Das ist nicht überraschend, da die sterischen Effekte in den zwei

Systemen, Cyclohexan und Ethan, verschieden sind. Erstaunlich ist aber die Stellung der Phenylgruppe in den beiden Reihenfolgen. Während der Phenyl-Substituent im Cyclohexansystem die größte konformationelle Energie besitzt, ist er im Ethansystem nur etwas "größer" als Fluor. Bemerkenswert ist ferner die Reihenfolge der Halogenatome. Im Cyclohexan ist das Chlor "größer" als Brom, während die Reihenfolge der Halogenatome im Ethansystem den van der Waals Radien der Atome entspricht. Beachtlich ist auch die kleine Standardabweichung ($\pm 0,2$) für die ermittelten Liganden-Konstanten (Tab. 4) und die Tatsache, daß die Liganden-Konstanten praktisch nicht korreliert sind (die nichtdiagonalen Elemente in der Korrelationsmatrix sind in der Größenordnung von 10^{-2}). Die größere Standardabweichung ($\pm 0,4$) für die Phenyl-Ligandenkonstante ist nicht überraschend, da die Phenylgruppe keine Axialsymmetrie aufweist.

Wie schon erwähnt, kann man, laut Gl.(9), die für eine Serie charakteristischen Ligandenkonstanten auf eine andere Serie mit einem anderen Substituenten R übertragen. Relativ zu $\rho_{\text{Br}} = 1$ wurden folgende Werte ermittelt:

$$\rho_{\text{Br}} = 1 \qquad \rho_{\text{Cl}} = 0,6 \qquad \rho_{\text{Ph}} = 0,5 \qquad \rho_{\text{H}} = 0$$

Obwohl die beiden letzteren nicht sehr zuverlässig sind, weil nur je zwei Verbindungen zugänglich waren und außerdem ein noch ungeklärter Widerspruch auftrat, scheint es dennoch, daß sich die Größe des R-Substituenten auch in diesen Zahlen manifestiert.

Ob allerdings die chemische Verschiebungsdifferenz der beiden Fluoratome in Verbindungen des Typs $\text{HCF}_2\text{-CXYZ}$ stets gleich Null ist, wie es der Zahlenwert von ρ_{H} nahelegt, bedarf noch der Überprüfung durch zukünftige Experimente an weiteren Beispielen. Schließlich kann man mit Hilfe der Gl. (12) das Verhältnis der freien Enthalpiedifferenzen ermitteln.

$$q = \frac{\Delta G_{\alpha\beta}^{\circ}}{\Delta G_{\beta\gamma}^{\circ}} = \frac{f(\lambda_{\text{x}} - \lambda_{\text{y}})}{f(\lambda_{\text{y}} - \lambda_{\text{z}})} = \frac{\lambda_{\text{x}} - \lambda_{\text{y}}}{\lambda_{\text{y}} - \lambda_{\text{z}}} \quad (19)$$

Diese Anwendungsmöglichkeit der Ligandenkonstanten und die sich daraus für das Minimierungsverfahren ergebenden Konsequenzen werden im Kapitel V dieser Arbeit betrachtet.

IV. Die theoretische Ermittlung des Proportionalitäts- faktors mit Hilfe der empirischen Kraft-Feld-Methode

1. Theoretische Aspekte

Die empirische Kraftfeld-Methode basiert auf Prinzipien, die von Westheimer³⁶ für die Berechnung der Racemisierungsgeschwindigkeit von substituierten Biphenylen erstmals benutzt wurden, und erlaubt unter bestimmten Voraussetzungen eine einfache und schnelle Ermittlung der sogenannten Spannungsenergie und der Geometrie eines Moleküls. Da diese Methode die Komplexität der quantenmechanischen Behandlung³⁷⁻³⁹ umgeht, ist sie für die quantitative Konformationsanalyse von besonderer Bedeutung und rivalisiert mit den experimentellen Methoden für die Bestimmung der Enthalpie und Geometrie von Molekülen. 16,17,40

Die Spannungsenergie (SE) eines Moleküls wird als eine Summe von vier Komponenten aufgefaßt

$$SE = E(r) + E(\theta) + E(\phi) + E(d) \quad (21)$$

$E(r)$ - Bindungsdeformationsenergie

$E(\theta)$ - Winkeldeformationsenergie

$E(\phi)$ - Torsionsenergie

$E(d)$ - nichtbindende Energie

Für die Berechnung der SE mit Hilfe der Gl.(21) braucht man die spannungsfreien geometrischen Parameter, die Kraftkonstanten und die entsprechenden Potentialfunktionen. Der

Nachteil der Methode liegt darin, daß für diese Berechnungen eine große Zahl von adjustierbaren Parametern notwendig ist. Für einen bestimmten Typ von Verbindungen werden diese Parameter aus den vorhandenen experimentellen Daten ermittelt. Eine Ausdehnung auf andere Verbindungen benötigt aber die Einführung zusätzlicher Parameter, deren Auswahl leider oft recht willkürlich ist. Mit anderen Worten, die Methode ist nur dann erfolgreich, wenn sie auf Verbindungen angewandt wird, deren Strukturen sich wenig von denjenigen unterscheiden, für die eine Parametrisierung durchgeführt wurde. Außerdem entspricht die in Gl.(21) vorgenommene Aufspaltung einer Idealisierung der tatsächlichen Verhältnisse, da r , θ , ϕ und d keine Normalkoordinaten darstellen¹⁶. Manche Wechselwirkungen werden nicht nur einmal berücksichtigt und im allgemeinen wird es Kreuzprodukte zwischen den Termen in der Gl.(21) geben⁴¹.

Kleine Verzerrungen von Bindungslängen und Winkeln lassen sich mit Hilfe des Hooke'schen Gesetzes beschreiben

$$E(r) = 0,5 k_r (r-r^0)^2 = 0,5 k_r (\Delta r)^2 \quad (22)$$

$$E(\theta) = 0,5 k_\theta (\theta-\theta^0)^2 = 0,5 k_\theta (\Delta\theta)^2 \quad (23)$$

wo r^0 und θ^0 die spannungsfreien Bindungslängen bzw. Winkel bedeuten. Die Gl.(23) gilt in brauchbarer Näherung für $\Delta\theta \leq 5^\circ$. Größere Winkeldeformationen, nämlich $5^\circ < \Delta\theta \leq 25^\circ$, werden mit Hilfe der Gl.(24) berechnet⁴⁰.

$$E(\theta) = 0,5 k_\theta (\Delta\theta^2 - k'_\theta \Delta\theta^3) \quad (24)$$

Für die Ermittlung der Torsionsenergie (für eine dreifache Barriere) wird im allgemeinen die Gl.(25) verwendet 41-43.

$$E(\phi) = 0,5 k_{\phi} (1 + \cos 3\phi) \quad (25)$$

Die Anwendung der Gl.(25) setzt voraus, daß die Energiebarriere unempfindlich gegenüber der Natur der Substituenten ist, und daß jede ekliptische Wechselwirkung die Barriere gleichartig beeinflusst¹⁶. Bei der Berechnung der nichtbindenden Energie wird angenommen, daß nichtbindende Potentialfunktionen, die für intermolekulare Wechselwirkungen abgeleitet wurden, auch für die intramolekularen benutzt werden dürfen¹⁶. Das bedeutet, daß der Einfluß der chemischen Nachbarschaft nicht berücksichtigt wird. Ebenfalls werden nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, die weder direkt miteinander noch an einem gemeinsamen Atom gebunden sind, und das Verhalten der entsprechenden Atome wird als isotrop betrachtet⁴³⁻⁴⁶. Für die Berechnung der $E(d)$ werden häufig das Lennard-Jones Potential (Gl.26) und das Buckingham Potential (Gl.27)¹⁶ benutzt.

$$E(d) = a/d^{12} - b/d^6 \quad (26)$$

$$E(d) = a' \exp(-b'd) - c'/d^6 \quad (27)$$

wo d den Abstand zwischen den entsprechenden Atomen bedeutet.

Trotz dieser Annäherungen und Einschränkungen erwies sich die Kraftfeld-Methode, wie im folgenden gezeigt wird, als eine Informationsquelle für die praktische Anwendung des

mathematischen Modells an asymmetrisch substituierten Difluorethanen; sie erlaubte die theoretische Berechnung des Proportionalitätsfaktors f der Gl.(12) (siehe Kap.III) und sie gab in mehr als 50% der untersuchten Verbindungen richtige Auskunft über die Reihenfolge der Energieniveaus der Konformeren. Darüber hinaus lieferte sie die optimierten Geometrien der Konformeren, die für das Verständnis der Konformation der Phenylgruppe in dem untersuchten Ethansystem beigetragen haben.

2. Spannungsenergien

Die Kraftfeld-Methode wurde auf die beiden vollständigen Serien $\text{BrCF}_2\text{-CXYZ}$ und $\text{ClCF}_2\text{-CXYZ}$ angewandt. Die gleichen Konventionen, welche die Bezeichnung der Konformeren und das absolute Vorzeichen der freien Enthalpiedifferenz betreffen (siehe Kap.III) wurden beibehalten. Die Konformerpopulationen wurden mit Hilfe des mathematischen Modells (Kap.III) berechnet, und der dazu notwendige Proportionalitätsfaktor f wurde aus den optimierten Enthalpiedifferenzen ermittelt. Für die Kraftfeldberechnungen wurde das Programm STRAIN⁴⁷ benutzt. Das Programm wurde für eine Cyber 175 Maschine adaptiert und auf Brom und Fluor ausgedehnt. Das Programm verwendet für die Berechnung der SE die Gleichungen (22), (24) und (25). Aus den Messungen bei tiefer Temperatur²⁰ ergab sich, daß die Halogen-Halogen und Halogen-Wasserstoff

Wechselwirkungen eine wichtige Rolle in der Reihenfolge der Energieniveaus der Konformeren spielen. Die neue Version des STRAIN Programms benutzt die modifizierte Gl.(28) für die Berechnung von $E(d)$, die einen zusätzlichen Term enthält, der die elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt.

$$E(d) = (A \exp(-Bd) - C/d^6 + D/d) \quad (28)$$

Der Term D stellt ein Maß für die Ladung an dem Halogenatom dar und wurde aus dem Dipolmoment der C-Hal Bindung ermittelt⁴⁸.

Verschiedene Kraftfelder für Kohlenwasserstoffe^{17,40}, Monohalogenverbindungen⁴⁹ und Polyhalogenverbindungen^{48,50,51} werden in der Literatur angegeben. In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich die Kraftfeld-Parameter von Allinger⁵² für die Kraftkonstanten und die spannungsfreien Parameter (Tab. 13), und die Kraftfeld-Parameter von Abraham⁴⁸ für die nichtbindenden Wechselwirkungen (Tab. 14) benutzt. In der Literatur über Kraftfeldberechnungen waren keine Parameter für die Phenyl-Halogen Wechselwirkungen vorhanden; wir waren deshalb ausschließlich auf Annäherungen angewiesen. Für die Phenyl-Halogen Wechselwirkungen wurden in dieser Arbeit die gleichen Zahlenwerte wie für C-Hal benutzt (siehe Tab. 13, 14).

Tab. 13. Kraftkonstanten und spannungsfreie Parameter^a

E (r)			E (θ)			E (φ)	
Typ	k_r [mdyn·Å ⁻¹]	r^0 [Å]	Typ	$k_θ$ [mdyn·Å·rad ⁻²]	$θ^0$ [Grad]	Typ	$k_φ$
C-F	5,60	1,385	H-C-F	0,95	108,5	Cl-C-C-Cl	0,80
C-Cl	3,40	1,781	H-C-Cl	0,71	107,6	Cl-C-C-F	0,76
C-Br	2,60	1,939	H-C-Br	0,64	107,0	Cl-C-C-Br	0,80
			C-C-F	1,22	109,2	Cl-C-C-H	0,80
			C-C-Cl	0,96	109,8	F-C-C-F	0,71
			C-C-Br	0,90	109,1	F-C-C-Br	0,76
			Cl-C-F	1,00	109,0	F-C-C-H	0,71
			Cl-C-Br	1,00	109,0	Br-C-C-Br	0,80
			F-C-Br	1,00	109,0	Br-C-C-H	0,80
			F-C-F ^{b,c}	1,07	109,1	F-C-C-C	0,71
			F-C-Ph ^d	1,22	109,0	Cl-C-C-C	0,80
			Cl-C-Ph ^d	0,96	109,0	Br-C-C-C	0,80
			Br-C-Ph ^d	0,90	109,0	F-C-C-Ph ^d	0,71
						Cl-C-C-Ph ^d	0,80
						Br-C-C-Ph ^d	0,80
						X-C-(C=C) ^d arom.	1,07
						X=F, Cl, Br	

^aRef.52

^bRef.48

^cRef.53

^dsiehe Text

Tab. 14. Nichtbindende Parameter^a für die Gleichung (8)

Typ	A	B	C	D
F-F	947,91	4,60	0,82	0,092
Cl-Cl	4772,22	3,75	17,50	0,054
Br-Br	411,04	2,78	35,97	0,046
F-H	123,04	4,10	0,53	-0,023
Cl-H	276,08	3,67	2,44	-0,018
Br-H	81,02	3,19	3,50	-0,016
F-C	214,66	3,90	1,36	0,0
Cl-C	256,83	3,37	5,12	0,0
Br-C	141,35	2,99	9,01	0,0
Cl-F	2126,89	4,17	3,78	0,071
Cl-Br	1400,56	3,26	25,10	0,050
F-Br	624,20	3,69	5,43	0,065
F-C ^b _{arom.}	214,66	3,90	1,36	0,0
Cl-C ^b _{arom.}	256,83	3,37	5,12	0,0
Br-C ^b _{arom.}	141,35	2,99	9,01	0,0

^aRef.48

^bsiehe Text

Die mit Hilfe des Programms STRAIN berechneten Spannungsenergien für die vollständigen Brom- und Chlor-Serien sind in den Tab. 15 und 16 aufgeführt.

Tab. 15. Spannungsenergien (SE, kcal mol⁻¹) für die Serie
BrCF₂-CXYZ

X	Y	Z		E(r)	E(θ)	E(φ)	E(d)	OOP	SE
Cl	F	H	α	0,13	0,51	0,00	16,47	-	17,11
			β	0,18	0,78	0,01	16,88	-	17,85
			γ	0,16	0,79	0,02	16,25	-	17,22
Br	F	H	α	0,11	0,33	0,01	15,40	-	15,84
			β	0,18	0,56	0,03	16,18	-	16,94
			γ	0,16	0,59	0,04	15,53	-	16,31
Br	Cl	H	α	0,16	0,78	0,02	12,13	-	13,09
			β	0,19	0,77	0,03	12,55	-	13,54
			γ	0,21	1,18	0,01	12,10	-	13,49
Br	Ph	H	α	0,31	0,98	0,04	-7,34	0,01	-6,09
			β	0,34	0,88	0,13	-7,00	0,02	-5,70
			γ	0,40	1,12	0,12	-6,46	0,02	-4,89
Cl	Ph	H	α	0,31	0,67	0,07	-6,66	0,00	-5,66
			β	0,38	0,92	0,12	-6,10	0,02	-4,73
			γ	0,46	1,24	0,12	-5,56	0,03	-3,81
F	Ph	H	α	0,30	0,93	0,02	-3,38	0,01	-2,19
			β	0,23	0,68	0,03	-4,08	0,00	-3,19
			γ	0,28	0,89	0,11	-3,95	0,00	-2,74
Br	Cl	Ph	α	0,62	1,24	0,11	2,17	0,02	4,08
			β	0,61	1,17	0,13	2,43	0,02	4,30
			γ	0,62	1,23	0,02	2,35	0,00	4,18

Tab. 15. Fortsetzung

X	Y	Z		E(r)	E(θ)	E(φ)	E(d)	OOP	SE
Br	F	Ph	α	0,36	0,97	0,13	3,18	0,00	4,59
			β	0,50	1,30	0,08	4,49	0,03	6,34
			γ	0,40	0,94	0,14	3,28	0,01	4,72
Cl	F	Ph	α	0,41	1,03	0,15	4,40	0,00	5,95
			β	0,56	1,37	0,11	5,46	0,03	7,46
			γ	0,45	0,97	0,16	4,23	0,01	5,77
Br	Cl	F	α	0,28	0,79	0,01	26,54	-	27,61
			β	0,30	0,75	0,02	26,92	-	27,99
			γ	0,37	1,10	0,00	27,30	-	28,78

Tab. 16. Spannungsenergien (SE, kcal mol⁻¹) für die Serie ClCF₂-CXYZ

X	Y	Z		E(r)	E(θ)	E(φ)	E(d)	OOP	SE
Cl	F	H	α	0,17	0,39	0,00	17,42	-	17,98
			β	0,22	0,62	0,01	17,73	-	18,58
			γ	0,20	0,67	0,01	17,12	-	18,01
Br	F	H	α	0,15	0,37	0,01	16,16	-	16,69
			β	0,20	0,60	0,01	16,68	-	17,50
			γ	0,18	0,63	0,03	16,05	-	16,89
Br	Cl	H	α	0,21	0,66	0,01	12,84	-	13,72
			β	0,22	0,67	0,01	13,11	-	14,00
			γ	0,24	0,98	0,00	12,67	-	13,89

Tab. 16. Fortsetzung

X	Y	Z		E(r)	E(θ)	E(ϕ)	E(d)	OOP	SE
Br	Ph	H	α	0,27	0,53	0,10	-7,58	0,00	-6,71
			β	0,36	0,86	0,11	-6,67	0,01	-5,40
			γ	0,44	1,22	0,18	-6,44	0,04	-4,65
Cl	Ph	H	α	0,32	0,62	0,06	-6,32	0,00	-5,35
			β	0,42	0,94	0,10	-5,69	0,01	-4,29
			γ	0,48	1,28	0,19	-5,29	0,05	-3,38
F	Ph	H	α	0,32	0,91	0,08	-2,98	0,02	-1,73
			β	0,27	0,69	0,03	-3,49	0,00	-2,55
			γ	0,29	0,93	0,17	-3,50	0,01	-2,18
Br	Cl	Ph	α	0,64	1,28	0,17	2,70	0,05	4,77
			β	0,66	1,23	0,18	2,80	0,04	4,83
			γ	0,70	1,27	0,02	2,53	0,00	4,47
Br	F	Ph	α	0,37	0,98	0,19	3,93	0,01	5,42
			β	0,54	1,32	0,15	5,02	0,05	7,00
			γ	0,44	0,97	0,12	3,86	0,01	5,35
Cl	F	Ph	α	0,42	1,05	0,22	5,13	0,01	6,77
			β	0,60	1,45	0,16	6,12	0,06	8,31
			γ	0,51	1,01	0,13	4,93	0,01	6,55
Br	Cl	F	α	0,32	0,69	0,01	27,58	-	28,59
			β	0,34	0,69	0,01	27,79	-	28,84
			γ	0,40	0,97	0,00	28,06	-	29,44

In den Tab. 17 und 18 sind die mit Hilfe der Zahlenwerte aus den Tab. 15 und 16 berechneten freien Enthalpiendifferenzen zwischen den Konformeren den experimentellen²⁰ gegenübergestellt. In der Abb. 3 ist die sich aus den Daten der Tab. 17 und 18 ergebende Reihenfolge der Energieniveaus der Konformeren schematisch dargestellt.

Tab. 17. Experimentelle^a und berechnete freie Enthalpiendifferenzen zwischen den Konformeren der Serie $\text{BrCF}_2\text{-CXYZ}$

X	Y	Z	$\Delta G_{\alpha\beta}^{\text{O}}$ [kcal/mol]		$\Delta G_{\beta\gamma}^{\text{O}}$ [kcal/mol]		$\Delta G_{\gamma\alpha}^{\text{O}}$ [kcal/mol]	
			exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
Cl	F	H	0,40	0,74	-0,36	-0,63	-0,04	-0,11
Br	F	H	0,56	1,10	-0,28	-0,63	-0,28	-0,47
Br	Cl	H	0,26	0,45	-0,02	-0,05	-0,24	-0,40
Br	Ph	H	-	0,39	-	0,81	-0,87	-1,20
Cl	Ph	H	0,52	0,93	-0,09	0,92	-0,43	-1,85
F	Ph	H	-0,08	-1,00	-0,08	0,45	0,16	0,55
Br	Cl	Ph	0,62	0,22	-0,03	-0,12	-0,59	-0,10
Br	F	Ph	-	1,75	-	-1,62	-0,49	-0,13
Cl	F	Ph	0,76	1,51	-0,66	-1,69	-0,10	0,18
Br	Cl	F	0,30	0,38	0,47	0,79	-0,77	-1,17

^aermittelt aus den Daten bei tiefer Temperatur²⁰

Tab. 18. Experimentelle^a und berechnete freie Enthalpiendifferenzen zwischen den Konformeren der Serie ClCF₂-CXYZ

X	Y	Z	$\Delta G_{\alpha\beta}^{\circ}$ [kcal/mol]		$\Delta G_{\beta\gamma}^{\circ}$ [kcal/mol]		$\Delta G_{\gamma\alpha}^{\circ}$ [kcal/mol]	
			exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
Cl	F	H		0,60		-0,57		-0,03
Br	F	H		0,81		-0,61		-0,20
Br	Cl	H		0,28		-0,11		-0,17
Br	Ph	H	0,65	1,31	0,01	0,75	-0,66	-2,06
Cl	Ph	H	0,37	1,06	-0,05	0,91	-0,32	-1,97
F	Ph	H		-0,82		0,37		0,45
Br	Cl	Ph		0,06		-0,36		0,30
Br	F	Ph		1,58		-1,65		0,07
Cl	F	Ph	0,50	1,54	-0,39	-1,76	-0,11	0,22
Br	Cl	F		0,25		0,60		-0,85

^a siehe Tab. 17

Abb. 3. Schematische Darstellung der Sequenz der Energieniveaus

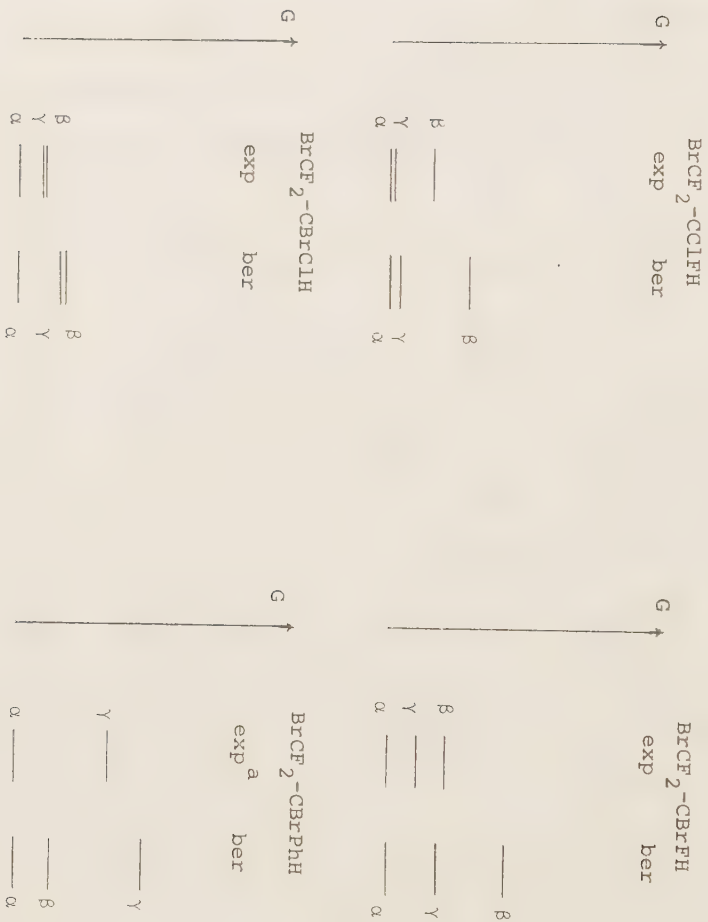
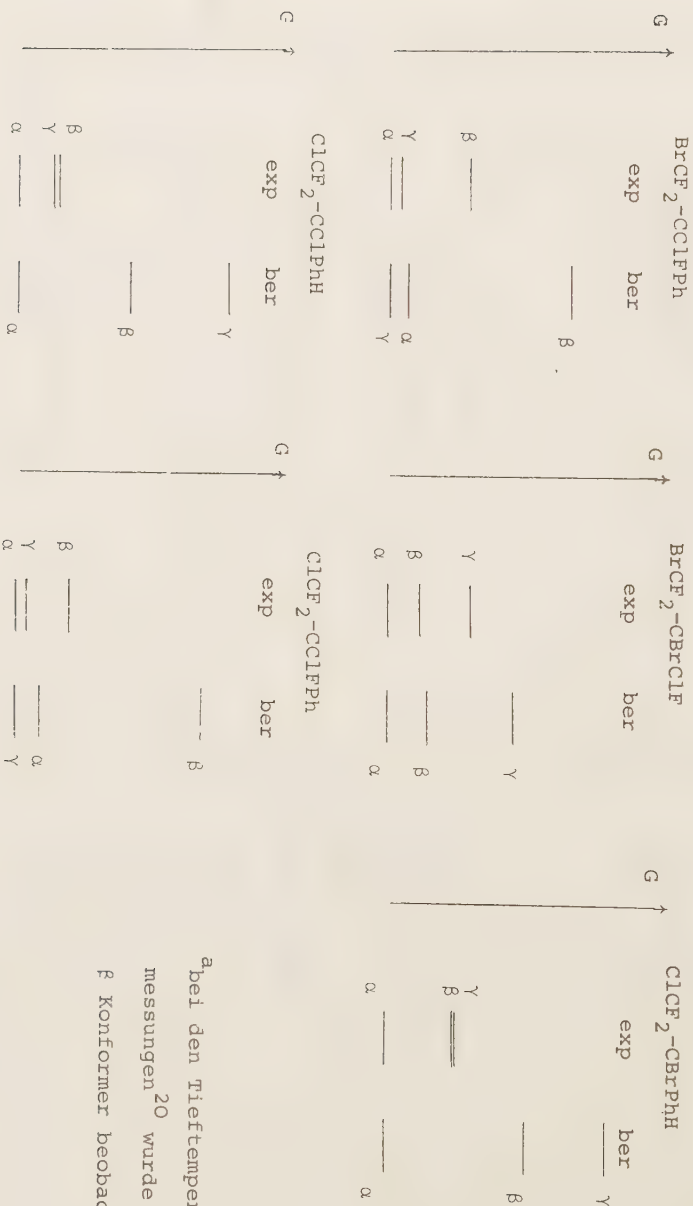


Abb. 3. Fortsetzung



Abb. 3. Fortsetzung



^a bei den Tieftemperatur-
messungen ²⁰ wurde kein
 β Konformer beobachtet.

3. Diskussion

Die Daten der Tab. 17 und 18 und die Diagramme der Abb. 3 zeigen, daß empirische Kraftfeldberechnungen für eine quantitative Konformationsanalyse asymmetrischer Ethane des in dieser Arbeit studierten Typs nicht geeignet sind. Ein anderes Ergebnis war auch von vorneherein nicht zu erwarten. Die Erfahrung⁴⁰ lehrt, daß man bereits bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, für die die Potentialparameter am zuverlässigsten bekannt sind, mit typischen Fehlern in der Größenordnung von $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ rechnen muß. Bei den entsprechenden Potentialparametern für die olefinischen und aromatischen Kohlenstoffatome und für die Halogene besteht eine noch größere Unsicherheit. Die experimentell ermittelten Konformationsenergien der Tab. 17 und 18 fallen ihrem Betrag nach alle in den engen Bereich von $0 - 1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Es versteht sich daher von selbst, daß die empirische Kraftfeldmethode mit der Voraussage derartiger Zahlen überfordert ist.

Die mit den hier berichteten Kraftfeldberechnungen verfolgte Absicht war aber eine viel bescheidenere. Wie bereits im Kap. III erläutert, fordert das mathematische Modell, daß die detaillierte Information über die "Größe" der Substituenten X, Y und Z und damit über die relative Energetik der drei Konformeren in den Ligandenkonstanten enthalten ist, und zwar in einer über eine Serie von Verbindungen gemittelten

Form. Wie die interne Konsistenz der im Kap. III diskutierten Ergebnisse nahelegt, scheint das auch tatsächlich der Fall zu sein. Zur Umrechnung der in den Ligandenkonstanten enthaltenen Information in gemittelte Konformerenergien benötigt man lediglich die Indexinformation der Gl.(12) und eine Abschätzung des Proportionalitätsfaktors f der Gl.(13) (siehe Kap. III). Es bestand Hoffnung, daß sich die erforderlichen qualitativen Hinweise und ungefähren Größenordnungen mittels empirischer Kraftfeldberechnungen gewinnen ließen. Wie sich nun zeigt, wurde diese Erwartung bis zu einem gewissen Grade erfüllt. In diesem Zusammenhang sei auf folgende Punkte verwiesen.

1. Aus Abb. 3 geht hervor, daß das stabilste Isomere in 10 von 13 Fällen durch die Kraftfeldberechnungen korrekt vorausgezeigt wird. Insbesondere ist das stets dann der Fall, wenn die Energiedifferenz zum nächsten Konformeren relativ groß ist. Bei den Ausnahmen beobachtet man durchweg eine sehr kleine Energiedifferenz zwischen dem stabilsten und dem nächsten Konformeren; es ist eine Selbstverständlichkeit, daß man die Wiedergabe derart delikater Balancen weder von dem mathematischen Modell noch von den empirischen Kraftfeldberechnungen erwarten darf. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die von Norris und Binsch²⁰ auf der Basis von Tieftemperaturmessungen vorgenommenen Zuordnungen gerade bei den Verbindungen $\text{BrCF}_2\text{-CClFPh}$ und $\text{ClCF}_2\text{-CClFPh}$ mit dem größten Unsicherheitsfaktor behaftet sind.

2. Bezüglich der Reihenfolge der experimentell bestimmten und durch die empirischen Kraftfeldberechnungen vorausgesagten Energieniveaus der Konformeren lassen sich die 13 Verbindungen der Abb.3 in drei Kategorien einteilen. (a) In 7 Fällen wird die Reihenfolge richtig vorausgesagt. (b) In 5 weiteren Fällen unterscheidet sich die vorausgesagte Reihenfolge von der experimentellen lediglich in der Vertauschung zweier außerordentlich nahe beieinander liegender experimenteller Energieniveaus. (c) Im noch verbleibenden Fall der Verbindung $\text{BrCF}_2\text{-CBrPhH}$ konnte das β Konformere in den Tieftemperaturspektren²⁰ nicht beobachtet werden. Das bedeutet, daß es in kleiner Konzentration vorliegen muß; mit anderen Worten, das β Konformere muß energetisch über dem γ Konformeren zu liegen kommen. Angesichts der Größenordnung von $0 - 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ der Energiespanne, die alle untersuchten Verbindungen einschließt, ist es sehr wahrscheinlich, daß dieses β Niveau dicht über dem γ Niveau zu lokalisieren ist. Man darf daher vermuten, daß der Fall (c) ebenfalls unter (b) einzureihen ist und daß demgemäß nur die zwei Kategorien (a) und (b) zu berücksichtigen sind.

3. Zur Festlegung der Indexkombination der Gl.(12) und des Vorzeichens der Funktion Γ der Gl.(13) genügt es, qualitative Information über die energetische Reihenfolge der Konformeren zu besitzen. Für die Fälle der vorstehend diskutierten Kategorie (a) wird diese qualitative Information durch die empirischen

Kraftfeldberechnungen unmittelbar geliefert. Wo sie versagen, d.h. wo das Vorzeichen von Γ falsch vorausgesagt wird, handelt es sich, wie erläutert, um Fälle der Kategorie (b). Diese Verhältnisse erinnern an die Methode der Ermittlung der Ligandenkonstanten λ aus den experimentellen $\langle \Delta \rangle$ Werten. Wie in der Literatur^{18,19,21} diskutiert und im Kap. III erwähnt, erfordert die Berechnung der λ Konstanten zwar die Kenntnis der Vorzeichen der $\langle \Delta \rangle$ Werte, die Vorzeicheninformation ist aber nur dann von essentieller Wichtigkeit, wenn die $\langle \Delta \rangle$ Werte betragsmäßig groß werden; sie verliert zunehmend an Bedeutung für betragsmäßig kleine $\langle \Delta \rangle$ Werte. Wie die nachstehende Analyse zeigt, gelten ganz analoge Überlegungen auch für die Γ Funktionen.

4. Abgesehen von der qualitativen Information über die relative Sequenz der Energieniveaus scheinen die theoretischen Diagramme der Abb. 3 mit den experimentellen auf den ersten Blick keinerlei Ähnlichkeit aufzuweisen. Die zentrale Idee des der vorliegenden Dissertation zugrundeliegenden Modells besteht aber gerade darin, daß es darauf nicht ankommt. Gebraucht werden lediglich die Γ Funktionen, d.h. die Produkte von jeweils drei Energiedifferenzen (siehe Gl.(10) im Kap. III), und zwar nur in einer über eine Serie von Verbindungen gemittelten Form. Um zu analysieren, mit welcher Zuverlässigkeit die empirischen Kraftfeldberechnungen diese noch fehlende, in den λ Werten selbst nicht enthaltene Zusatzinformation geliefert haben, sind im Prinzip zwei Verfahren denkbar. Im ersten werden

die aus den theoretischen Diagrammen der Abb. 3 berechneten Γ Funktionen genau derselben Behandlung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unterworfen wie die experimentellen $\langle \Delta \rangle$ Werte. Als Ergebnis erhält man neue λ' Werte, die unmittelbar die Dimension einer Energie aufweisen und die mit den λ Werten (der Dimension Kubikwurzel einer chemischen Verschiebung) in Beziehung gesetzt werden können. Wichtig ist dabei, daß nur gemittelte Information in das Modell eingeht und ferner daß die Vorzeichen der Γ Funktionen aus den erwähnten Gründen nur dann eine wesentliche Rolle spielen, wenn die theoretischen Energieniveaus relativ weit voneinander getrennt sind, nicht aber wenn zwei davon sehr nahe beieinander liegen.

Instruktiver ist ein zweites Verfahren, welches in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kam. Hierbei werden die mit der empirischen Kraftfeldmethode berechneten Γ Funktionen zusammen mit den Chiralitätsfunktionen χ (Spalten 6 und 8 der Tab. 3) zur Berechnung der Proportionalitätsfaktoren nach Gl.(13) herangezogen und die Resultate in Gl.(12) eingesetzt. Der Vergleich mit dem Experiment erfolgt auf der Stufe der Populationen bei Raumtemperatur und ist in der Tab. 19 vollzogen. Ein dazugehöriges Korrelationsdiagramm zeigt Abb. 4. Der Korrelationskoeffizient^{54,55} ergab sich zu 0.795.

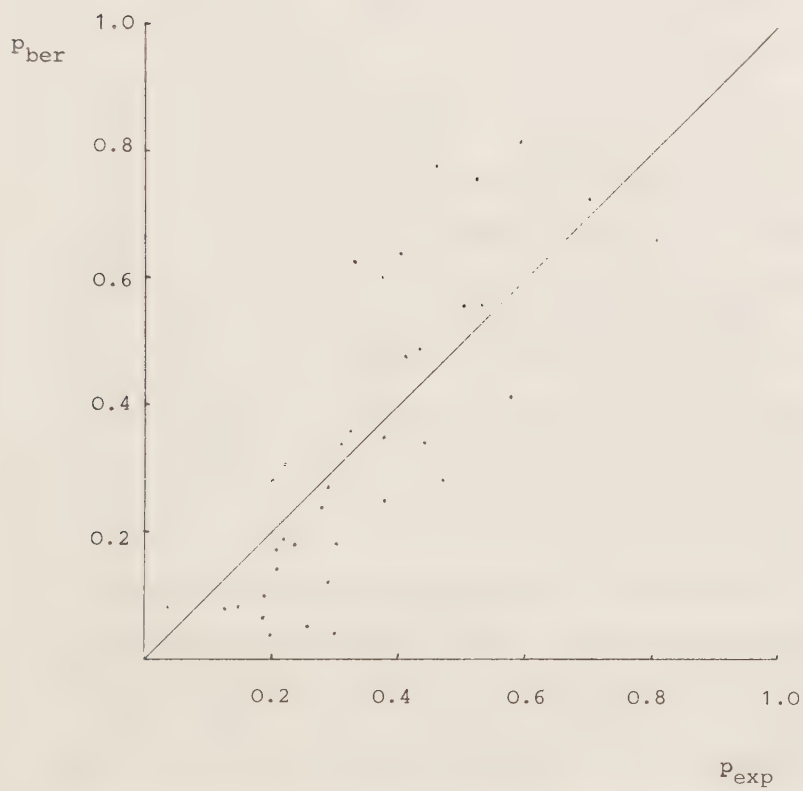
Tab. 19. Experimentelle^a und berechnete^b Konformeren-
populationen bei Raumtemperatur (302°K)

Verbindung	P _α		P _β		P _γ	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
BrCF ₂ -CClFH	0,41	0,48	0,21	0,17	0,38	0,35
BrFH	0,50	0,56	0,19	0,10	0,31	0,34
BrClH	0,43	0,49	0,28	0,24	0,29	0,27
BrPhH	0,81	0,66	-	0,24	0,19	0,10
ClPhH	0,52	0,76	0,22	0,19	0,26	0,05
FPhH	0,29	0,12	0,33	0,63	0,38	0,25
BrClPh	0,58	0,41	0,20	0,28	0,22	0,31
BrFPh	0,70	0,73	-	0,09	0,30	0,18
ClFPh	0,47	0,28	0,13	0,08	0,40	0,64
BrClF	0,53	0,56	0,32	0,36	0,15	0,08
ClCF ₂ -CBrPhH	0,59	0,82	0,21	0,14	0,20	0,04
ClPhH	0,46	0,78	0,24	0,18	0,30	0,04
ClFPh	0,44	0,34	0,19	0,06	0,37	0,60

^aextrapolierte Werte aus den Daten bei tiefer Temperatur²⁰

^bberechnet mit Hilfe des mathematischen Modells (siehe
Kap. III)

Abb. 4. Korrelationsdiagramm für die Konformerpopulationen der Verbindungen der Tab. 19



Korrelationskoeffizient 0,795

Bei der Bewertung der Qualität der Korrelation der Abb. 4 sind zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Der erste betrifft die Fehler der experimentellen Populationen, die durch Extrapolation der von Norris²⁰ bei tiefen Temperaturen gemessenen Werte erhalten wurden. Eine derartige Extrapolation ist von ihrer Natur her bereits mit einer nicht unerheblichen Unisicherheit verknüpft, die sich besonders in den Fällen (Verbindungen $\text{BrCF}_2\text{-CBrPhH}$ und $\text{BrCF}_2\text{-CBrFPh}$) bemerkbar machen muß, bei denen nur 2 Konformere beobachtet werden konnten. Außerdem waren die ^{19}F NMR Experimente von Norris²⁰ meßtechnisch sehr anspruchsvoll; in jedem Fall waren 3 überlagerte und zum Teil recht komplizierte ^{19}F NMR Tieftemperaturspektren bezüglich ihrer relativen Intensität zu analysieren, und zur vollständigen Einfrierung der inneren Rotation war Norris genötigt, bei einigen Vertretern bis zu -165°C abzukühlen. Rigorose Fehlerinformation ist nicht verfügbar, aber auch bei optimistischer Einschätzung wird man wohl mit einem experimentellen Fehler von 3% (absolut) rechnen müssen. Der zweite Gesichtspunkt betrifft die Natur des heuristischen mathematischen Modells. Die quantitativen konformativen Verhältnisse der asymmetrischen Ethane des in dieser Arbeit studierten Typs werden offensichtlich von einem empfindlichen Wechselspiel zahlreicher kompensatorischer Effekte gesteuert. Es wäre absurd zu erwarten, daß ein heuristisches Modell in der Lage ist, die Populationen in jedem Einzelfall quantitativ

zu reproduzieren. Was man allenfalls erwarten kann, und was man postulieren muß, wenn das Verfahren in der Praxis nützlich sein soll, sind lediglich zwei Dinge. Das Modell sollte zu charakteristischen und chemisch interpretierbaren Kennzahlen für Substituenten in acyclischen Verbindungen führen und es sollte es gestatten, die Populationen acyclischer Konformeren im Mittel angenähert zu reproduzieren. Die Resultate des Kap. III und das Korrelationsdiagramm der Abb. 4 erlauben den Schluß, daß beide Postulate in befriedigender, wenngleich natürlich verbesserungsbedürftiger, Weise erfüllt werden. Damit liegt nun erstmals eine experimentell geprüfte approximative Methode vor, mit der das systematische Studium der Konformationsanalyse asymmetrisch substituierter acyclischer Systeme in Angriff genommen werden kann.

Als erste Anwendung auf Verbindungen, bei denen keine Tieftemperaturinformation verfügbar ist, werden die Ergebnisse der Tab. 20 vorgestellt, die mit Hilfe dieser Methode gewonnen wurden.

Tab. 20. Berechnete^a Konformerpopulationen

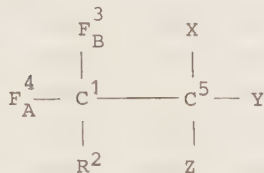
Verbindung	P _α	P _β	P _γ
ClCF ₂ -CClFH	0,44	0,23	0,33
BrFH	0,52	0,14	0,34
BrClH	0,46	0,26	0,28
FPhH	0,10	0,73	0,17
BrClPh	0,35	0,24	0,41
BrFPh	0,35	0,11	0,54
BrClF	0,58	0,36	0,06

^aberechnet mit Hilfe des mathematischen Modells

4. Optimierte Geometrien

Um die mit Hilfe des Programms STRAIN optimierten geometrischen Parameter tabellieren zu können, wird die Numerierung der Atome im Ethansystem in Abb. 5 definiert.

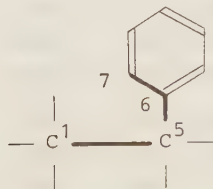
Abb. 5. Numerierung der Atome im Ethansystem



R = Br, Cl

Die optimierten Valenzwinkel, Diederwinkel und die nichtbindenden Abstände der Konformeren der Brom- und Chlor-Serie sind in den Tab. 21 - 26 aufgeführt. Die Diederwinkel 1-5-6-7 zwischen der Ebene des Benzolkerns und der 1-5-C_{Ph} Ebene (siehe Abb. 6) sind in der Tab. 27 zusammengestellt.

Abb. 6. Numerierung der Atome im Phenylethansystem



Tab. 21. Optimierte Valenzwinkel für die Serie $\text{BrCF}_2\text{-CXYZ}$

X	Y	Z		2-1-3	2-1-4	2-1-5	3-1-4	3-1-5	4-1-5
Cl	F	H	α	108,6	108,1	110,4	109,0	110,5	110,2
			β	107,7	108,7	111,5	109,8	109,8	110,4
			γ	108,8	108,3	111,9	108,1	110,0	109,6
Br	F	H	α	108,8	108,1	110,3	109,0	110,5	110,0
			β	107,7	108,7	111,6	108,7	109,7	110,3
			γ	108,8	108,2	112,1	108,1	109,9	109,6
Br	Cl	H	α	108,8	107,7	111,4	108,7	110,4	109,7
			β	107,5	108,7	111,6	108,8	109,8	110,4
			γ	108,5	108,2	112,9	108,0	109,6	109,5
Br	Ph	H	α	108,7	108,1	110,7	108,4	111,0	109,8
			β	107,6	107,9	111,3	109,0	110,1	110,9
			γ	107,8	108,8	113,1	107,6	109,3	110,0
Cl	Ph	H	α	108,6	108,8	110,7	108,5	111,0	110,0
			β	107,5	107,8	111,3	109,1	110,0	111,0
			γ	107,7	108,8	113,2	107,5	109,5	110,0
F	Ph	H	α	108,6	108,1	110,7	108,5	111,0	109,8
			β	107,6	108,0	110,5	109,3	110,4	110,9
			γ	107,8	109,4	111,8	107,7	109,4	110,6
Br	Cl	Ph	α	107,1	108,9	113,5	107,1	110,0	110,5
			β	108,2	106,9	113,1	107,4	111,0	110,0
			γ	106,6	106,7	113,8	108,5	110,3	110,7
Br	F	Ph	α	107,1	109,2	111,9	107,5	109,7	111,3
			β	108,5	107,1	113,7	107,3	110,5	109,5
			γ	107,6	106,9	111,8	108,8	110,9	110,7
Cl	F	Ph	α	106,9	109,0	111,6	107,6	110,0	111,6
			β	108,3	107,1	113,8	107,1	110,4	109,9
			γ	107,6	106,7	112,0	108,6	111,1	110,6
Br	Cl	F	α	108,3	107,7	112,0	108,2	110,4	110,2
			β	107,5	108,2	112,0	108,4	110,3	110,3
			γ	107,8	107,7	113,3	107,9	109,9	110,0

Tab. 21. Fortsetzung

X	Y	Z		1-5-X	1-5-Y	1-5-Z	X-5-Y	X-5-Z	Y-5-Z
Cl	F	H	α	113,7	110,7	109,1	108,5	106,4	108,3
			β	115,7	110,3	108,2	107,9	106,6	107,9
			γ	115,7	110,7	107,7	108,7	105,7	108,0
Br	F	H	α	111,6	111,0	110,1	108,8	106,7	108,5
			β	112,9	110,7	109,7	108,2	107,0	108,2
			γ	112,8	111,0	108,9	109,1	106,5	108,3
Br	Cl	H	α	110,9	115,5	108,8	107,9	106,3	106,9
			β	112,6	113,4	109,4	107,8	106,8	106,5
			γ	112,6	116,1	107,2	108,9	105,8	105,4
Br	Ph	H	α	110,9	117,1	103,4	109,1	104,3	111,3
			β	111,4	119,1	103,0	107,5	106,1	109,0
			γ	110,7	120,9	103,0	109,4	105,5	105,9
Cl	Ph	H	α	113,1	116,9	103,9	108,4	102,0	111,6
			β	113,3	119,2	102,9	106,8	105,5	108,1
			γ	112,3	120,7	102,8	108,5	104,6	106,4
F	Ph	H	α	110,2	116,3	103,6	108,7	106,5	111,1
			β	109,7	119,6	103,8	108,5	107,7	106,9
			γ	109,2	120,8	103,6	108,5	107,6	106,3
Br	Cl	Ph	α	107,9	108,8	118,0	106,7	107,1	107,7
			β	108,9	107,7	118,2	106,6	108,5	106,4
			γ	109,3	109,5	116,5	107,7	107,0	106,5
Br	F	Ph	α	108,4	108,0	117,8	107,1	107,2	107,8
			β	108,9	107,9	118,0	106,3	108,1	107,0
			γ	109,6	108,2	116,9	107,3	106,6	107,8
Cl	F	Ph	α	108,6	108,0	118,0	107,1	106,7	108,0
			β	109,1	108,1	118,0	106,5	107,5	107,2
			γ	110,1	108,1	117,1	107,2	106,2	107,8
Br	Cl	F	α	110,1	114,0	109,9	107,1	107,6	107,8
			β	111,8	111,7	110,1	107,2	108,1	107,7
			γ	111,5	113,7	109,4	107,9	107,0	107,0

Tab. 22. Optimierte Valenzwinkel für die Serie $\text{ClCF}_2\text{-CXYZ}$

X	Y	Z		2-1-3	2-1-4	2-1-5	3-1-4	3-1-5	4-1-5
Cl	F	H	α	108,3	107,8	111,7	108,6	110,3	109,9
			β	107,3	108,2	113,3	108,4	109,4	110,1
			γ	108,2	107,9	113,5	107,8	109,7	109,5
Br	F	H	α	108,5	107,9	111,5	108,8	110,3	109,8
			β	107,3	108,2	113,4	108,4	109,3	110,0
			γ	108,4	107,9	113,8	107,8	109,6	109,3
Br	Cl	H	α	108,4	107,4	112,9	108,5	110,1	109,5
			β	107,2	108,3	113,3	108,4	109,5	110,0
			γ	107,9	107,7	114,9	107,6	109,2	109,2
Br	Ph	H	α	108,8	108,3	110,1	108,6	111,2	109,9
			β	107,2	107,2	113,4	108,8	109,7	110,4
			γ	107,7	108,6	113,9	107,3	109,2	109,9
Cl	Ph	H	α	108,6	108,5	110,0	108,6	111,0	110,1
			β	107,1	107,3	113,3	108,7	109,8	110,5
			γ	107,5	108,5	114,2	107,1	109,4	109,8
F	Ph	H	α	108,6	108,4	110,3	108,5	111,1	109,9
			β	107,3	107,6	112,1	109,0	110,0	110,6
			γ	107,8	109,2	112,4	107,5	109,4	110,5
Br	Cl	Ph	α	107,0	107,9	114,8	106,7	109,7	110,3
			β	108,0	106,9	113,8	107,2	110,9	109,8
			γ	106,0	106,2	116,2	108,1	109,8	110,2
Br	F	Ph	α	107,3	108,9	112,2	107,4	109,7	111,2
			β	108,2	107,0	114,5	107,0	110,4	109,4
			γ	107,1	106,5	113,7	108,5	110,5	110,3
Cl	F	Ph	α	107,1	108,7	111,8	107,5	110,0	111,5
			β	107,9	106,9	115,1	106,7	110,2	109,6
			γ	107,1	106,3	114,0	108,4	110,8	110,1
Br	Cl	F	α	107,8	107,3	113,7	107,9	110,1	109,8
			β	107,1	107,7	113,8	108,0	109,9	110,0
			γ	107,3	107,2	115,3	107,6	109,6	109,6

Tab. 22. Fortsetzung

X	Y	Z		1-5-X	1-5-Y	1-5-Z	X-5-Y	X-5-Z	Y-5-Z
Cl	F	H	α	113,7	110,8	109,7	108,3	105,8	108,3
			β	115,4	110,3	108,9	107,8	106,5	107,7
			γ	115,2	110,8	107,9	108,6	105,8	108,1
Br	F	H	α	111,4	111,1	110,7	108,6	106,4	108,5
			β	112,8	110,6	110,0	108,3	106,9	108,1
			γ	112,7	111,2	109,1	109,0	106,4	108,3
Br	Cl	H	α	110,9	115,4	109,4	107,9	106,0	106,8
			β	112,6	113,4	109,8	107,8	106,9	106,0
			γ	112,5	115,6	107,6	108,9	106,0	105,6
Br	Ph	H	α	111,1	114,9	105,0	109,8	104,1	111,4
			β	111,3	119,4	104,1	107,5	106,3	107,6
			γ	110,3	120,1	103,8	109,3	105,6	106,5
Cl	Ph	H	α	113,7	115,0	105,3	108,9	101,5	111,6
			β	113,1	119,2	103,8	107,0	105,7	107,1
			γ	111,7	120,1	103,6	108,4	104,9	106,8
F	Ph	H	α	110,4	114,9	104,6	109,1	106,5	111,1
			β	109,8	119,5	104,7	108,4	107,8	106,2
			γ	109,1	119,6	104,5	108,7	107,7	106,6
Br	Cl	Ph	α	108,5	108,5	117,3	106,9	107,4	107,8
			β	108,6	108,6	117,2	106,6	108,7	106,6
			γ	109,1	109,2	117,0	107,5	107,0	106,6
Br	F	Ph	α	108,8	108,1	117,0	107,1	107,4	108,1
			β	108,7	108,4	117,2	106,5	108,3	107,3
			γ	109,5	108,3	117,0	107,3	106,7	107,7
Cl	F	Ph	α	109,1	108,1	117,3	107,0	106,8	108,0
			β	108,8	108,5	117,3	106,8	107,7	107,4
			γ	110,0	108,3	117,1	107,2	106,2	107,7
Br	Cl	F	α	110,1	113,8	110,1	107,2	107,6	107,8
			β	111,7	111,8	110,2	107,2	108,0	107,7
			γ	111,4	113,5	109,6	107,8	107,1	107,1

Tab. 23. Optimierte Diederwinkel für die Serie $\text{BrCF}_2\text{-CXYZ}$

X	Y	Z		2-1-5-X	2-1-5-Y	2-1-5-Z	3-1-5-X	3-1-5-Y
Cl	F	H	α	177,4	60,2	58,8	62,4	60,0
			β	62,2	175,1	57,3	178,5	55,8
			γ	65,9	58,4	176,3	55,2	179,4
Br	F	H	α	176,7	61,7	58,4	62,9	58,6
			β	63,4	175,1	55,8	177,3	55,8
			γ	66,8	56,0	175,2	54,4	177,2
Br	Cl	H	α	174,1	62,8	57,5	64,9	58,2
			β	63,0	174,3	55,6	177,9	55,2
			γ	65,1	61,5	178,9	56,0	177,5
Br	Ph	H	α	178,5	55,5	67,3	60,7	65,3
			β	65,9	168,2	47,4	174,9	49,0
			γ	64,2	65,6	176,6	55,9	174,2
Cl	Ph	H	α	177,7	55,4	68,0	61,6	65,3
			β	63,2	169,7	50,2	177,7	50,7
			γ	62,9	67,0	174,8	57,2	172,8
F	Ph	H	α	178,5	57,3	64,9	60,7	63,5
			β	57,7	176,1	57,2	176,7	57,2
			γ	61,0	65,9	175,5	58,3	174,8
Br	Cl	Ph	α	178,5	63,1	60,0	58,6	56,9
			β	64,0	179,2	60,3	174,1	59,0
			γ	59,0	58,8	179,7	60,8	178,5
Br	F	Ph	α	177,3	61,6	60,7	58,5	57,1
			β	62,7	177,7	61,0	175,1	60,0
			γ	64,4	52,4	174,3	55,6	172,4
Cl	F	Ph	α	177,3	61,5	61,2	58,9	56,9
			β	61,7	177,1	61,2	176,3	60,8
			γ	63,9	53,0	174,8	56,5	173,4
Br	Cl	F	α	176,4	63,2	58,0	62,9	57,4
			β	64,2	175,7	56,0	176,1	56,0
			γ	62,0	60,3	179,8	58,7	179,0

Tab. 23. Fortsetzung

X	Y	Z		3-1-5-Z	4-1-5-X	4-1-5-Y	4-1-5-Z
Cl	F	H	α	179,0	58,1	179,5	60,4
			β	62,0	58,8	64,0	178,2
			γ	62,7	174,0	61,8	56,1
Br	F	H	α	178,8	57,5	179,0	60,8
			β	63,5	57,5	63,9	176,8
			γ	63,6	173,0	64,1	55,0
Br	Cl	H	α	178,5	54,9	178,1	61,7
			β	63,5	58,0	64,7	176,6
			γ	60,0	174,3	59,2	58,3
Br	Ph	H	α	171,9	59,3	174,7	52,0
			β	71,8	54,2	71,7	167,5
			γ	56,5	173,9	56,3	61,5
Cl	Ph	H	α	171,3	58,5	174,6	51,2
			β	68,9	56,9	70,1	170,3
			γ	54,6	175,1	54,9	63,3
F	Ph	H	α	174,4	59,2	176,5	54,4
			β	61,8	62,0	64,2	176,9
			γ	56,2	176,9	56,3	62,4
Br	Cl	Ph	α	180,0	59,5	175,0	61,9
			β	61,6	55,4	59,8	179,7
			γ	60,6	179,1	61,4	59,6
Br	F	Ph	α	179,5	60,2	175,9	61,7
			β	61,3	57,1	58,0	179,3
			γ	65,7	176,5	66,7	55,2
Cl	F	Ph	α	179,6	60,4	176,2	61,1
			β	60,8	58,4	57,0	178,7
			γ	64,8	177,3	65,9	55,9
Br	Cl	F	α	178,7	56,5	176,9	61,9
			β	63,7	56,7	63,7	176,6
			γ	59,5	177,4	60,3	59,2

Tab. 24. Optimierte Diederwinkel für die Serie $\text{ClCF}_2\text{-CXYZ}$

X	Y	Z		2-1-5-X	2-1-5-Y	2-1-5-Z	3-1-5-X	3-1-5-Y
Cl	F	H	α	177,7	60,0	59,5	61,7	60,5
			β	60,7	176,9	58,9	179,6	57,2
			γ	64,9	59,0	177,2	56,4	179,8
Br	F	H	α	176,6	62,2	58,4	62,8	58,4
			β	62,2	176,4	57,1	178,2	56,7
			γ	66,0	56,8	176,1	55,5	178,2
Br	Cl	H	α	175,1	61,9	58,5	63,6	59,4
			β	61,6	175,7	57,3	178,8	56,1
			γ	64,3	61,7	179,3	57,2	176,9
Br	Ph	H	α	178,7	53,3	69,4	58,1	67,3
			β	63,1	170,8	50,9	177,1	51,0
			γ	66,0	62,5	178,7	54,5	177,0
Cl	Ph	H	α	178,0	51,5	71,8	57,8	68,7
			β	61,6	171,4	52,4	178,7	51,7
			γ	64,5	64,0	177,0	56,0	175,4
F	Ph	H	α	173,1	49,3	72,7	52,7	71,1
			β	57,3	176,7	58,1	176,6	57,4
			γ	64,4	61,5	179,4	55,3	178,8
Br	Cl	Ph	α	179,7	64,6	57,8	59,8	56,0
			β	65,6	178,8	58,0	172,5	56,9
			γ	58,7	58,5	179,7	61,6	178,8
Br	F	Ph	α	179,7	64,4	57,8	61,2	54,8
			β	64,6	180,0	58,6	173,0	57,6
			γ	63,6	53,0	174,9	56,9	173,5
Cl	F	Ph	α	179,9	64,1	58,3	61,2	54,8
			β	63,5	179,3	58,9	174,2	58,4
			γ	63,2	53,7	175,6	57,6	174,4
Br	Cl	F	α	177,2	62,4	58,8	61,6	58,7
			β	62,4	177,5	57,7	177,4	57,3
			γ	61,8	60,2	179,9	59,4	178,7

Tab. 24. Fortsetzung

X	Y	Z		3-1-5-Z	4-1-5-X	4-1-5-Y	4-1-5-Z
Cl	F	H	α	179,9	58,1	179,7	60,1
			β	60,8	60,6	61,8	179,8
			γ	61,6	174,5	61,7	56,5
Br	F	H	α	179,0	57,0	178,3	61,2
			β	62,6	59,2	62,2	178,5
			γ	62,4	173,4	63,8	55,5
Br	Cl	H	α	179,8	55,5	178,5	61,1
			β	62,3	59,7	63,0	178,7
			γ	59,2	174,6	59,5	58,2
Br	Ph	H	α	170,0	62,1	172,5	49,8
			β	68,9	57,2	68,9	171,2
			γ	58,3	171,9	59,5	59,2
Cl	Ph	H	α	168,0	62,6	170,9	47,6
			β	67,3	58,8	68,2	172,8
			γ	56,4	173,3	58,1	60,9
F	Ph	H	α	166,9	67,4	168,8	46,8
			β	61,2	62,8	63,2	178,2
			γ	59,7	173,4	60,7	58,4
Br	Cl	Ph	α	178,4	57,5	173,3	64,3
			β	63,9	54,3	61,3	177,9
			γ	60,0	179,5	62,2	59,0
Br	F	Ph	α	176,9	57,4	173,4	64,5
			β	63,8	55,5	59,9	178,6
			γ	64,6	176,8	66,5	55,3
Cl	F	Ph	α	177,2	57,9	174,0	63,7
			β	63,4	57,0	58,8	179,4
			γ	63,7	177,5	65,7	56,2
Br	Cl	F	α	179,9	57,0	177,4	61,5
			β	62,5	58,6	61,5	178,7
			γ	59,0	177,2	60,9	58,8

Tah. 25. Optimierte nichtbindende Abstände (A) für die Serie $\text{BrCF}_2\text{-CXYZ}$

X	Y	Z		2-X	2-Y	2-Z	3-X	3-Y
Cl	F	H	α	4,54	3,15	2,98	3,14	2,82
			β	3,51	4,14	2,98	4,03	2,77
			γ	3,56	3,17	3,77	3,11	3,61
Br	F	H	α	4,66	3,17	2,98	3,21	2,81
			β	3,56	4,14	2,99	4,15	2,77
			γ	3,61	3,15	3,78	3,13	3,61
Br	Cl	H	α	4,67	3,51	2,98	3,21	3,14
			β	3,54	3,55	2,98	4,15	3,05
			γ	3,60	3,54	3,78	3,14	4,03
Br	Ph	H	α	4,67	3,29	2,98	3,18	3,08
			β	3,56	4,33	2,82	4,14	2,96
			γ	3,56	3,54	3,76	3,10	3,82
Cl	Ph	H	α	4,54	3,29	3,00	3,14	3,07
			β	3,48	4,33	2,84	4,02	2,98
			γ	3,50	3,55	3,76	3,06	3,81
F	Ph	H	α	4,13	3,30	2,97	2,84	3,05
			β	3,11	4,33	2,89	3,61	3,04
			γ	3,17	3,50	3,74	2,77	3,81
Br	Cl	Ph	α	4,68	3,44	3,45	3,08	2,99
			β	3,53	4,53	3,44	4,13	3,01
			γ	3,48	3,40	4,37	3,15	3,99
Br	F	Ph	α	4,66	3,17	3,41	3,08	2,74
			β	3,52	4,16	3,46	4,13	2,79
			γ	3,52	3,07	4,34	3,11	3,60
Cl	F	Ph	α	4,52	3,16	3,41	3,00	2,75
			β	3,43	4,17	3,47	3,98	2,80
			γ	3,44	3,08	4,34	3,04	3,60
Br	Cl	F	α	4,67	3,50	3,16	3,18	3,11
			β	3,30	4,36	3,05	4,03	2,94
			γ	3,55	3,49	4,16	3,16	4,02

Tab. 25. Fortsetzung

X	Y	Z		3-Z	4-X	4-Y	4-Z
Cl	F	H	α	3,25	3,10	3,61	2,62
			β	2,61	3,15	2,85	3,24
			γ	2,61	4,03	2,82	2,55
Br	F	H	α	3,25	3,14	3,61	2,63
			β	2,64	3,18	2,86	3,25
			γ	2,63	4,14	2,85	2,56
Br	Cl	H	α	3,24	3,09	4,03	2,61
			β	2,63	3,17	3,16	3,25
			γ	2,58	4,14	3,15	2,56
Br	Ph	H	α	3,21	3,14	3,79	2,47
			β	2,62	3,13	3,17	3,20
			γ	2,49	4,14	3,06	2,54
Cl	Ph	H	α	3,21	3,09	3,79	2,47
			β	2,60	3,10	3,16	3,20
			γ	2,48	4,01	3,04	2,55
F	Ph	H	α	3,21	2,80	3,78	2,49
			β	2,56	2,84	3,11	3,21
			γ	2,50	3,60	3,06	2,57
Br	Cl	Ph	α	3,81	3,11	3,98	3,07
			β	3,08	3,08	3,00	3,82
			γ	3,03	4,14	3,07	3,03
Br	F	Ph	α	3,81	3,13	3,60	3,08
			β	3,07	3,08	2,75	3,81
			γ	3,09	4,14	2,86	3,00
Cl	F	Ph	α	3,81	3,05	3,61	3,08
			β	3,06	3,01	2,75	3,81
			γ	3,09	4,00	2,85	3,00
Br	Cl	F	α	3,61	3,10	4,03	2,83
			β	2,74	3,05	2,94	3,53
			γ	2,80	4,14	3,12	2,79

Tab. 26. Optimierte nichtbindende Abstände (A) für die Serie $\text{ClCF}_2\text{-CXYZ}$

X	Y	Z		2-X	2-Y	2-Z	3-X	3-Y
Cl	F	H	α	4,41	3,08	2,91	3,14	2,83
			β	3,44	4,02	2,93	4,03	2,77
			γ	3,49	3,12	3,65	3,10	3,60
Br	F	H	α	4,53	3,11	2,91	3,20	2,81
			β	3,49	4,02	2,94	4,15	2,77
			γ	3,54	3,10	3,66	3,14	3,61
Br	Cl	H	α	4,54	3,44	2,93	3,19	3,14
			β	3,48	4,43	2,93	4,15	3,06
			γ	3,54	3,48	3,66	3,14	4,03
Br	Ph	H	α	4,52	3,12	2,90	3,16	3,06
			β	3,48	4,22	2,81	4,14	2,98
			γ	3,51	3,41	3,63	3,07	3,81
Cl	Ph	H	α	4,39	3,10	2,93	3,11	3,07
			β	3,41	4,22	2,81	4,02	2,98
			γ	3,43	3,43	3,63	3,03	3,81
F	Ph	H	α	3,98	3,08	2,93	2,77	3,09
			β	3,05	4,21	2,84	3,61	3,04
			γ	3,12	3,35	3,61	2,74	3,81
Br	Cl	Ph	α	4,54	3,38	3,34	3,10	2,97
			β	3,47	4,39	3,32	4,13	3,00
			γ	3,44	3,36	4,25	3,15	3,98
Br	F	Ph	α	4,52	3,10	3,27	3,12	2,72
			β	3,47	4,02	3,34	4,12	2,77
			γ	3,46	3,03	4,22	3,11	3,60
Cl	F	Ph	α	4,38	3,09	3,27	3,04	2,73
			β	3,38	4,03	3,36	3,98	2,78
			γ	3,38	3,04	4,22	3,04	3,60
Br	Cl	F	α	4,54	3,44	3,11	3,16	3,11
			β	3,48	4,42	3,10	4,15	3,05
			γ	3,50	3,44	4,04	3,16	4,02

Tab. 26. Fortsetzung

X	Y	Z		3-Z	4-X	4-Y	4-Z
Cl	F	H	α	3,25	3,09	3,61	2,62
			β	2,60	3,16	2,83	3,25
			γ	2,60	4,02	2,82	2,56
Br	F	H	α	3,26	3,12	3,61	2,64
			β	2,63	3,19	2,83	3,25
			γ	2,62	4,14	2,84	2,56
Br	Cl	H	α	3,25	3,09	4,03	2,61
			β	2,63	3,19	3,14	3,25
			γ	2,57	4,14	3,13	2,56
Br	Ph	H	α	3,22	3,18	3,76	2,47
			β	2,61	3,15	3,15	3,21
			γ	2,51	4,13	3,07	2,53
Cl	Ph	H	α	3,22	3,14	3,76	2,47
			β	2,60	3,11	3,14	3,21
			γ	2,50	4,00	3,05	2,54
F	Ph	H	α	3,21	2,88	3,76	2,45
			β	2,57	2,84	3,10	3,22
			γ	2,53	3,60	3,07	2,54
Br	Cl	Ph	α	3,80	3,09	3,97	3,07
			β	3,08	3,05	3,03	3,80
			γ	3,03	4,13	3,07	3,03
Br	F	Ph	α	3,79	3,11	3,60	3,08
			β	3,07	3,06	2,77	3,80
			γ	3,08	4,13	2,85	2,99
Cl	F	Ph	α	3,80	3,03	3,60	3,09
			β	3,06	2,98	2,77	3,80
			γ	3,07	3,99	2,84	2,99
Br	Cl	F	α	3,61	3,10	4,02	2,82
			β	2,83	3,16	3,10	3,61
			γ	2,79	4,14	3,12	2,78

Tab. 27. Optimierte Diederwinkel^a für die Phenyl-
verbindungen der Brom- und Chlor-Serie

Verbindung			1-5-6-7		
X	Y	Z		Brom-Serie	Chlor-Serie
Br	Ph	H	α	24,0	67,7
			β	17,8	14,7
			γ	0,9	0,5
Cl	Ph	H	α	66,9	67,4
			β	19,5	16,8
			γ	5,4	3,5
F	Ph	H	α	15,5	28,1
			β	1,1	1,0
			γ	5,1	7,4
Br	Cl	Ph	α	3,4	5,3
			β	8,6	9,9
			γ	1,2	1,2
Br	F	Ph	α	11,0	13,4
			β	0,9	3,7
			γ	9,3	8,4
Cl	F	Ph	α	13,1	15,7
			β	1,2	0,4
			γ	10,6	10,0

^a siehe Abb. 6

5. Diskussion

Obwohl die Zuverlässigkeit der optimierten geometrischen Parameter (Tab. 21-26) nicht kontrollierbar ist, da keine experimentellen Werte für die in dieser Arbeit studierten Verbindungen vorliegen, lassen sich doch einige Aspekte und Tendenzen in der Konformerengeometrie beobachten.

1. Aus den Daten der Tab. 21 und 22 geht hervor, daß die Valenzwinkel der Konformeren der Brom-Serie sich von denen der Chlor-Serie unwesentlich unterscheiden; die Differenzen betragen höchstens 2 Grad.

2. Auffallend ist dagegen die starke Verzerrung der Geometrie am asymmetrischen Kohlenstoffatom in den Verbindungen, die einen Phenylsubstituenten enthalten. Der 1-5-Ph Valenzwinkel ist im Mittel um etwa 8° aufgeweitet und diese Aufweitung ist nahezu unabhängig von der Natur des Konformeren. In denjenigen Derivaten, die am asymmetrischen Kohlenstoffatom gleichzeitig einen "kleinen" Substituenten wie H oder F tragen, geht diese Aufweitung offenbar auf Kosten der 1-5-H bzw. 1-5-F Valenzwinkel; insbesondere ist der erstere im Mittel um etwa 6° verengt. Das von den Liganden am C-5 aufgespannte Dach ist also in diesen Fällen in Richtung der Ph-H bzw. Ph-F Verbindungslinie abgeknickt. Eine derart starke geometrische Verzerrung bedeutet notwendigerweise eine Erhöhung der Gesamtspannungsenergie in allen 3 Konformeren bei Verbindungen mit Phenylsubstituenten, wogegen das Experi-

ment den Phenylsubstituenten bezüglich seiner "Größe" zwischen F und Cl eingeordnet hat. Es ist daher nicht überraschend, daß die berechneten Energiedifferenzen der Abb. 3 für die Verbindungen des Typs $\text{RCF}_2\text{-CXHPh}$ und $\text{RCF}_2\text{-CXFPh}$ ausnahmslos größer ausfallen als die gemessenen. In Übereinstimmung mit diesem Trend beobachtet man bei $\text{BrCF}_2\text{-CBrClPh}$ das umgekehrte Verhalten, denn hier muß die Balance der drei großen Liganden Br, Cl und Ph in der entgegengesetzten Richtung gestört sein. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich zwingend, daß der Hauptdefekt der empirischen Kraftfeldberechnungen auf die unvollkommene Wiedergabe der Ph-X Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

3. Zu analogen Schlußfolgerungen gelangt man bei einer detaillierten Analyse der berechneten Diederwinkel der Tab. 23 und 24. Auch hier beobachtet man eine besonders ausgeprägte Abweichung von den idealisierten Geometrien in den Fällen, wo das asymmetrische Kohlenstoffatom gleichzeitig einen Ph und einen H Liganden trägt.

4. Die in der Tab. 27 angegebenen Diederwinkel zwischen der Ebene des Benzolkerns und der 1-5-C_{Ph} Ebene bestätigen die Erwartung, daß der Benzolkern eine koplanare Anordnung mit der 1-5-C_{Ph} Ebene anstrebt. Dieses Phänomen ist letztlich für die völlig verschiedene Stellung der Phenylgruppe in der Konformationsanalyse cyclischer und acyclischer Verbindungen

verantwortlich. An der bereits besprochenen Tatsache, daß die mit den in der Literatur angegebenen Kraftfeldparametern durchgeführten Berechnungen die Ph-X Wechselwirkungen ganz allgemein erheblich überschätzen, kann jedoch auch dieser an sich korrekt reproduzierte Teilaspekt nichts mehr ändern.

V. Die experimentelle Ermittlung des Proportionalitätsfaktors mit Hilfe der indirekten NMR-Methode

1. Theoretische Aspekte

Die NMR-Spektren der asymmetrisch substituierten Ethane der vorliegenden Arbeit sind bei Raumtemperatur wegen der kleinen Potentialbarriere zeitlich gemittelt. Ihre chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten lassen sich mit der folgenden Gleichung beschreiben⁵⁶⁻⁵⁸

$$\langle X \rangle = p_1 X_1 + p_2 X_2 + p_3 X_3 \quad (29)$$

wo p_i die Populationen der drei gestaffelten Konformeren und X_i die für jedes Konformere charakteristische chemische Verschiebung oder Kopplungskonstante bedeuten. Außerdem gilt die Beziehung

$$p_1 + p_2 + p_3 = 1 \quad (30)$$

mit deren Hilfe die Zahl der Unbekannten in Gl. (29) von 6 auf 5 reduziert wird. Bestimmt man die zeitlich gemittelten Größen bei mehreren Temperaturen, so steigt zwar die Zahl der Meßpunkte, aber leider auch die der Unbekannten. Die Zahl der letzteren bleibt nur dann unverändert, wenn die Temperaturabhängigkeit der Populationen und der Parameter X_1 bekannt ist. Für die Temperaturabhängigkeit der Populationen gilt

$$\frac{p_j}{p_i} = \exp [-(G_j^O - G_i^O)/RT] \quad (31)$$

Definiert man

$$G_{ij}^O = G_j^O - G_i^O \quad (32)$$

so läßt sich Gl.(29) mit den Gl.(30-32) schreiben als

$$\langle X \rangle = \frac{X_1 + X_2 \exp(-\Delta G_{12}^O/RT) + X_3 \exp(-(\Delta G_{12}^O + \Delta G_{23}^O)/RT)}{1 + \exp(-\Delta G_{12}^O/RT) + \exp(-(\Delta G_{12}^O + \Delta G_{23}^O)/RT)} \quad (33)$$

womit sich das Problem auf die Frage der Temperaturabhängigkeit der 5 Parameter X_1 , X_2 , X_3 , ΔG_{12}^O und ΔG_{23}^O zurückführen läßt.

Die einfachste Annahme, die bereits von Gutowsky, Belford und McMahon¹⁴ für die Behandlung von substituierten Ethanen gemacht wurde, besteht natürlich darin, die Temperaturabhängigkeit der 5 in Gl.(33) auftretenden Parameter zu vernachlässigen. Für die freien Enthalpiedifferenzen ist dies dann gerechtfertigt, wenn die Entropiedifferenzen zwischen den Konformeren verschwinden und wenn die ΔH_{ij}^O -Werte selbst temperaturunabhängig sind. Die letztere Annahme ist bei der thermodynamischen Behandlung von Konformationsgleichgewichten allgemein üblich und ist sicherlich auch für den beschränkten Temperaturbereich der vorliegenden Arbeit gewährleistet. Da sich die Symmetriezahlen der Konformeren nicht unterscheiden und außerdem die meisten Liganden Axialsymmetrie aufweisen, wodurch Beiträge von innerer Rotation wegfallen, erwartet man nur sehr kleine Entropieunterschiede; tatsächlich fanden Binsch und Trifunac⁵⁹, daß die ΔS_{ij}^O -Werte für $\text{BrCF}_2\text{-CBrClH}$ innerhalb der Fehlergrenze von $1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gleich Null sind.

Problematischer ist die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der X_i -Parameter. Untersuchungen an geeigneten Modellverbindungen haben gezeigt, daß diese Annahme zwar für vicinale Kopplungskonstanten in guter Näherung erfüllt ist⁶⁰⁻⁶⁹, nicht aber für chemische Verschiebungen^{8,9,14,58,68}; die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen von¹⁹F als Sonderkern ist sogar besonders ausgeprägt.

Leider war der Temperaturgang der zeitlich gemittelten Kopplungsparameter für alle Verbindungen der vorliegenden Arbeit so gering, daß er sich nicht eindeutig vom Meßfehler unterscheiden ließ; wir waren daher auf die chemischen Verschiebungen angewiesen. Tatsächlich stellte sich heraus, wie im folgenden gezeigt wird, daß die Annahme temperaturunabhängiger X_i Parameter für die individuellen chemischen Verschiebungen der Konformerensicherlich nicht zutrifft, aber es ergaben sich Hinweise, daß dies für die Verschiebungsdifferenzen in brauchbarer Näherung der Fall ist. Die nachstehend berichteten Kalkulationen mit Hilfe der Methode der-kleinsten Fehlerquadrate basieren auf dieser Hypothese. Ein rigoroser Beweis der Hypothese ist bedauerlicherweise experimentell unzugänglich. Die Rechenresultate können daher nur einen groben Anhaltspunkt für die freien Enthalpiedifferenzen zwischen den Konformeren der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen liefern. Wie im folgenden gezeigt wird, dienten die optimierten Enthalpiedifferenzen zur Berechnung der Γ -Funktion (Gl.4) und damit zur Ermittlung des Proportionalitätsfaktors f aus der Gl.(12) (siehe Kap. III).

2. Experimentelle Ergebnisse

Eine Serie von 8 asymmetrisch substituierten Difluorethanen ($\text{RCF}_2\text{-CXYZ}$; $\text{R}=\text{Br}, \text{Cl}$) wurde über einen möglichst breiten Temperaturbereich mit Hilfe der ^{19}F -Kernresonanzspektroskopie untersucht. Die Konformerpopulationen wurden mit Hilfe der

Gl.(12) (Kap. III) berechnet und mit den aus den Daten bei tiefer Temperatur²⁰ ermittelten Werten verglichen.

2.1 Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten

In den Tabellen 28-30 sind die experimentellen und die berechneten chemischen Verschiebungen der geminalen Fluor- atome als Funktion der Temperatur aufgeführt. Die berechneten chemischen Verschiebungen wurden bei jeder Temperatur aus den Daten bei tiefer Temperatur²⁰ mit Hilfe der Gl.(29) ermittelt. Aus den Tab. 28 - 30 geht hervor, daß die gemittelten chemischen Verschiebungen der geminalen Fluor- atome zwar nur eine sehr geringe Lösungsmittelabhängigkeit zeigen, aber daß die chemischen Verschiebungen der geminalen Fluoratome in den einzelnen Konformeren temperaturabhängig sind; die Differenz $\langle \delta \rangle_{\text{ber}} - \langle \delta \rangle_{\text{exp}}$ nimmt mit der Temperatur zu. Wäre sie nur von der Variation der Rotamerenpopulationen als Funktion der Temperatur bestimmt, so hätte sie konstant bleiben müssen.

In den Tab. 31 - 36 sind die experimentellen und die berechneten chemischen Verschiebungsdifferenzen $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen als Funktion der Temperatur zusammengestellt. Die berechneten $\langle \Delta \rangle$ Werte wurden bei jeder Temperatur aus den Daten bei tiefer Temperatur²⁰ mit Hilfe der Gl.(29) ermittelt.

Tab. 28. Experimentelle^a und berechnete^b chemische Verschiebungen der geminalen Fluoratome^c (BrCF₂-CClFH) (in Hz)

Temp. [°K]	$\langle \delta_A \rangle_{\text{exp}}$		$\langle \delta_A \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \delta_A \rangle_{\text{ber}} - \langle \delta_A \rangle_{\text{exp}}$	
	CFCl ₃	PhCH ₃		CFCl ₃	PhCH ₃
371,0		-3470,0	-3361,2		108,8
344,5		-3472,4	-3363,6		108,8
322,0	-3472,5	-3468,5	-3352,7	119,8	115,8
301,0	-3471,3	-3468,0	-3355,1	116,2	112,9
286,5	-3466,0	-3461,2	-3357,8	108,2	103,4
269,75	-3466,9	-3463,9	-3363,6	103,3	100,3
251,5	-3456,2	-3454,0	-3359,2	97,0	94,8
231,0	-3454,7	-3454,9	-3351,1	103,6	103,8
212,0	-3448,4	-3454,1	-3349,7	98,7	104,4
190,0	-3444,5	-3441,0	-3347,6	96,9	93,4
171,5	-3432,6	-3436,0	-3349,1	83,5	86,9

Tab. 28. Fortsetzung

Temp. [°K]	$\langle \delta_B \rangle_{\text{exp}}$		$\langle \delta_B \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \delta_B \rangle_{\text{ber}} - \langle \delta_B \rangle_{\text{exp}}$	
	CFCl_3	PhCH_3		CFCl_3	PhCH_3
371,0		-3658,3	-3883,7		-225,4
344,5		-3669,8	-3885,8		-216,0
322,0	-3681,0	-3675,0	-3872,9	-191,9	-197,9
301,0	-3688,4	-3683,5	-3875,3	-186,9	-191,8
286,5	-3689,4	-3683,1	-3877,9	-188,5	-194,8
269,75	-3698,0	-3693,5	-3884,2	-186,2	-190,7
251,5	-3696,4	-3693,4	-3878,6	-182,2	-185,2
231,0	-3705,9	-3705,2	-3868,3	-162,4	-163,1
212,0	-3710,9	-3716,9	-3866,0	-155,1	-149,1
190,0	-3722,2	-3720,1	-3862,0	-139,8	-141,9
171,5	-3724,4	-3729,7	-3862,8	-138,4	-133,1

^a 0,4M Lösung in CFCl_3 bzw. 0,4M Lösung in PhCH_3 + 20 % CFCl_3 (relativ zu CFCl_3 als internem Standard). Die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimale ist ≤ 3 Einheiten.

^b siehe Text

^c A und B entsprechen den geminalen Fluoratomen bei tieferem bzw. höherem Feld.

Tab. 29. Experimentelle^a und berechnete^b chemische
Verschiebungen der geminalen Fluoratome^c
(BrCF₂-CClPhH)

Temp. °K	<δ _A >exp		<δ _A >ber	<δ _A >ber - <δ _A >exp	
	CFCI ₃	PhCH ₃		CFCI ₃	PhCH ₃
371,0		-2877,6	-2697,6		180,0
347,5		-2881,0	-2695,2		185,8
322,0		-2882,4	-2695,9		186,5
321,2	-2898,3		-2698,6	199,7	
301,0	-2900,9	-2884,0	-2696,6	204,3	187,4
285,5	-2899,3	-2883,0	-2697,1	202,2	185,9
269,75	-2902,4	-2881,7	-2700,4	202,0	181,3
250,5	-2900,7	-2873,7	-2701,2	199,5	172,5
231,0		-2869,1	-2702,2		166,9
212,0		-2869,8	-2700,6		169,2

Tab. 29. Fortsetzung

Temp. [°K]	$\langle \delta_B \rangle_{\text{exp}}$		$\langle \delta_B \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \delta_B \rangle_{\text{ber}} - \langle \delta_B \rangle_{\text{exp}}$	
	CFC1 ₃	PhCH ₃		CFC1 ₃	PhCH ₃
371,0		-3097,9	-3428,7		-330,8
347,5		-3122,2	-3431,5		-309,3
322,0		-3145,0	-3439,1		-294,1
321,2	-3157,5		-3442,8	-285,3	
301,0	-3179,4	-3167,9	-3445,9	-266,5	-278,0
285,5	-3192,6	-3183,8	-3450,8	-258,2	-267,0
269,75	-3221,5	-3200,8	-3461,2	-239,7	-260,4
250,5	-3234,4	-3219,5	-3469,9	-235,5	-250,0
231,0		-3246,4	-3479,7		-233,3
212,0		-3279,0	-3487,7		-208,7

a,b,c siehe Tab. 28

Tab. 30. Experimentelle^a und berechnete^b chemische Verschiebungen der geminalen Fluoratome^c
(BrCF₂-CBrClF) (in Hz)

Temp. [°K]	<δ _A > _{exp}		<δ _A > _{ber}	<δ _A > _{ber} - <δ _A > _{exp}	
	CFCl ₃	PhCH ₃		CFCl ₃	PhCH ₃
371,0		-3321,7	-3354,9		-33,2
347,5		-3325,0	-3350,4		-25,4
322,0	-3319,8	-3325,8	-3345,0	-25,2	-19,2
300,5	-3320,8	-3325,8	-3339,6	-18,8	-13,8
286,5	-3321,0	-3326,0	-3332,8	-11,8	- 6,8
269,0	-3318,8	-3324,0	-3331,0	-12,2	- 7,0
249,5	-3316,9	-3322,1	-3321,0	- 4,1	1,1
231,0	-3314,8	-3317,1	-3314,2	0,6	2,9

Temp. [°K]	<δ _B > _{ber}		<δ _B > _{ber}	<δ _B > _{ber} - <δ _B > _{exp}	
	CFCl ₃	PhCH ₃		CFCl ₃	PhCH ₃
371,0		-3400,9	-3512,5		-111,6
347,5		-3408,9	-3509,0		-100,1
322,0	-3408,3	-3415,1	-3504,7	-96,4	- 89,6
300,5	-3414,3	-3420,2	-3500,5	-86,2	- 80,3
286,5	-3417,5	-3424,4	-3494,4	-76,9	- 70,0
269,0	-3420,4	-3427,2	-3493,9	-73,5	- 66,7
249,5	-3424,7	-3432,2	-3485,6	-57,9	- 53,4
231,0	-3428,3	-3434,0	-3480,7	-52,4	- 46,7

a,b,c siehe Tab. 28

Tab. 31. Berechnete^a und experimentelle^b chemische Verschiebungsdifferenzen $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen ($\text{BrCF}_2\text{-CClFH}$) (in Hz)

Temp. [°K]	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$		$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}} - \langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$	
		CFCl_3	PhCH_3	CFCl_3	PhCH_3
171,5	280,3	291,8	293,7	-11,5	-13,4
190,0	263,1	277,7	279,1	-14,6	-16,0
212,0	246,2	262,5	262,8	-16,3	-16,6
231,0	233,1	251,2	250,3	-18,1	-17,2
251,5	222,0	240,2	239,4	-18,2	-17,4
269,75	211,8	231,1	229,6	-19,3	-17,8
286,5	203,7	223,4	221,9	-19,7	-18,2
301,0	197,3	217,1	215,5	-19,8	-18,2
322,0	188,5	208,5	206,5	-20,0	-18,0
344,5	181,5		197,4		-15,9
371,0	172,7		188,3		-15,6

^asiehe Text

^b0,4M Lösung in CFCl_3 bzw. 0,4M Lösung in PhCH_3 + 20% CFCl_3 . Die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimale ist ≤ 3 Einheiten.

Tab. 32. Berechnete^a und experimentelle^b chemische Verschiebungsdifferenzen $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen ($\text{BrCF}_2\text{-CClPhH}$) (in Hz)

Temp. [°K]	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$ CFCl ₃ PhCH ₃		$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}} - \langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$ CFCl ₃ PhCH ₃	
212,0	394,0		409,2		-15,2
231,0	361,3		377,3		-16,0
250,5	333,4	333,7	345,8	-0,3	-12,4
269,75	308,4	309,2	319,1	-0,8	-10,7
285,5	289,3	293,3	300,8	-4,0	-11,5
301,0	274,9	278,5	283,9	-3,6	- 9,0
321,2	256,6	259,2		-2,6	
322,0	255,7		262,6		- 6,9
347,5	234,6		241,2		- 6,6
371,0	218,5		220,3		- 1,8

^{a,b} siehe Tab. 31

Tab. 33. Berechnete^a und experimentelle^b chemische Verschiebungsdifferenzen $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen ($\text{BrCF}_2\text{-CBrClF}$) (in Hz)

Temp. [°K]	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$		$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}} - \langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$	
		CFCl_3	PhCH_3	CFCl_3	PhCH_3
231,0	121,1	113,5	116,9	7,6	4,2
249,5	114,7	107,8	110,1	6,9	4,6
269,0	108,6	101,6	103,2	7,0	5,4
286,5	103,6	96,5	98,4	7,1	5,2
300,5	100,5	93,5	94,4	7,0	6,1
322,0	95,3	88,5	89,3	6,8	6,0
347,5	90,1		83,9		6,2
371,0	85,8		79,2		6,6

^{a,b} siehe Tab. 31

Tab. 34. Berechnete^a und experimentelle^b chemische Verschiebungsdifferenzen $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen ($\text{BrCF}_2\text{-CBrFH}$) (in Hz)

Temp. (°K)	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$ PhCH ₃	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}} - \langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$
173,5	260,1	295,4	-35,3
195,0	244,5	285,2	-40,7
212,5	232,9	274,9	-42,0
232,0	222,1	264,2	-42,1
251,0	212,2	256,9	-44,7
265,0	205,3	251,9	-46,6
281,5	198,7	244,7	-46,0
301,0	190,4	236,9	-46,5
321,0	183,9	229,9	-46,0
343,0	177,0	222,2	-45,2
368,0	170,0	214,5	-44,5

^{a,b}siehe Tab. 31

Tab. 35. Berechnete^a und experimentelle^b chemische Verschiebungsdifferenzen $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen ($\text{ClCF}_2\text{-CBrPhH}$) (in Hz)

Temp. [°K]	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$ PhCH_3	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}} - \langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$
206,5	483,9	514,8	-30,9
227,5	443,6	474,4	-30,8
246,0	412,6	434,7	-22,1
263,5	386,8	413,8	-27,0
281,0	362,7	388,7	-26,0
301,0	338,5	362,3	-23,8
322,0	317,0	338,3	-21,3
343,0	296,4	315,3	-18,9
364,0	279,8	295,3	-15,5

^{a,b} siehe Tab. 31

Tab. 36. Berechnete^a und experimentelle^b chemische Verschiebungsdifferenzen $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen ($\text{ClCF}_2\text{-CClPhH}$) (in Hz)

Temp. [°K]	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}}$	$\langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$ PhCh ₃	$\langle \Delta \rangle_{\text{ber}} - \langle \Delta \rangle_{\text{exp}}$
212,5	257,6	278,2	-20,6
232,5	233,7	246,4	-12,7
248,5	216,9	229,6	-12,7
265,0	202,7	216,7	-14,0
281,5	189,4	201,1	-11,7
301,0	176,2	184,1	- 7,9
321,0	163,0	170,2	- 7,2
343,0	152,3	155,6	- 3,3
368,0	140,0	141,5	- 1,5

^{a,b} siehe Tab. 31

Aus den Daten der Tab. 31 - 36 ergibt sich, daß die chemischen Verschiebungsdifferenzen zwischen den geminalen Fluoratomen in den einzelnen Konformeren nur noch geringfügig von der Temperatur abhängen. Es handelt sich hier offenbar um einen Kompensationseffekt; die geminalen Fluorkerne werden von den temperaturabhängigen intermolekularen Wechselwirkungen in nahezu gleicher Weise beeinflusst. Ein ähnlicher Effekt wurde auch von Newmark und Sederholm⁸ und von Dean und Lee⁶⁸ beobachtet.

Für zwei Verbindungen, nämlich $\text{BrCF}_2\text{-CBrPhH}$ und $\text{BrCF}_2\text{-CBrFPh}$, wurden bei den Messungen bei tiefer Temperatur²⁰ keine Signale für das β -Konformere identifiziert. Wenn man aber die chemische Verschiebungsdifferenz $\langle \Delta \rangle$ als Funktion der Temperatur aus den Daten bei tiefer Temperatur²⁰ mit Hilfe der Gl.(29) berechnet, entsteht zwischen den berechneten und den experimentellen Werten eine relativ große Diskrepanz. Es ist offensichtlich, daß die Population des β -Konformeren bei höherer Temperatur größer als Null sein muß. In der Tab. 37 sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen $\langle \Delta \rangle$ Werte für die beiden Verbindungen zusammengestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten $J_{\text{F-H}}$ wurde ebenfalls über einen Temperaturbereich von $\sim 200^\circ\text{C}$ untersucht. Drei repräsentative Beispiele sind in den Tab. 38 - 40 aufgeführt. Wie aus den experimentellen Daten hervorgeht, ist die Variation der $J_{\text{F-H}}$ Kopplungskonstante in dem

untersuchten Temperaturbereich ungefähr von derselben Größenordnung wie der Meßfehler und damit ist eine Anwendung in der Minimierungsmethode praktisch ausgeschlossen.

Tab. 37. Experimentelle chemische Verschiebungsdifferenz $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen ($\text{BrCF}_2\text{-CBrPhH}$, $\text{BrCF}_2\text{-CBrFPh}$) (in Hz)

$\text{BrCF}_2\text{-CBrPhH}$			$\text{BrCF}_2\text{-CBrFPh}$	
Temp.	$\langle \Delta \rangle$		Temp.	$\langle \Delta \rangle$
[°K]	CFCl_3^{a}	PhCH_3^{b}	[°K]	PhCH_3^{b}
212,0	695,3	700,2	212,5	97,1
231,0	660,8	662,0	233,0	111,9
251,5	625,9	627,3	246,0	118,9
269,75	595,1	594,1	265,0	123,6
286,5	568,0	566,2	281,5	131,7
301,0	548,1	546,2	301,0	140,2
321,2	514,4	514,8	321,0	147,4
347,5		482,2	343,0	155,6
370,5		450,3	368,0	162,4

^a 0,4M Lösung in CFCl_3

^b 0,4M Lösung in PhCH_3 + 20% CFCl_3

Tab. 38. Experimentelle^a vicinale Kopplungskonstanten

J_{F-H} ($BrCF_2-CClFH$) (in Hz)

Temp. [°K]	$ \langle J_{AQ} \rangle $		$ \langle J_{BQ} \rangle $	
	$CFCl_3$	$PhCH_3$	$CFCl_3$	$PhCH_3$
171,5	2,2		6,5	7,1
190,0	2,8	2,5	6,4	7,0
212,0	3,0	3,0	6,1	6,7
231,0	3,2	3,1	6,2	6,6
251,5	3,4	3,3	6,1	6,3
269,75	3,5	3,5	6,0	6,3
286,5	3,6	3,6	5,9	6,1
301,0	3,8	3,8	5,9	6,0
322,0	3,9	3,8	5,8	5,9
344,5		4,0		5,9
371,0		4,2		5,8

^aA und B entsprechen den geminalen Fluoratomen bei tieferem bzw. höherem Feld, Q = H. Die Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimale ist 3 Einheiten.

Tab. 39. Experimentelle^a vicinale Kopplungskonstanten
 J_{F-H} ($BrCF_2-CBrPhH$) (in Hz)

Temp. [°K]	$ \langle J_{AQ} \rangle $		$ \langle J_{BQ} \rangle $	
	$CFCl_3$	$PhCH_3$	$CFCl_3$	$PhCH_3$
212,0	3,4	3,1	18,9	19,8
231,0	4,0	3,8	19,0	19,6
251,5	4,3	4,2	18,0	19,1
269,75	4,6	4,6	17,4	18,1
286,5	4,9	4,8	17,0	17,7
301,0	5,0	5,0	16,7	17,0
321,2	5,5	5,3	16,0	16,8
347,5		5,7		16,0
370,5		6,1		15,6

^a siehe Tab. 38

Tab. 40. Experimentelle^a vicinale Kopplungskonstanten

J_{F-H} ($BrCF_2-CClPhH$) (in Hz)

Temp. [°K]	$ <J_{AQ}> $		$ <J_{BQ}> $	
	$CFCl_3$	$PhCH_3$	$CFCl_3$	$PhCH_3$
212,0		5,5		14,4
231,0		6,0		14,0
250,5	6,5	6,3	13,2	13,7
269,75	6,6	6,7	12,8	13,1
285,5	7,0	6,8	12,4	12,9
300,5	7,0		12,0	
301,0		7,0		12,4
321,2	7,3		11,9	
322,0		7,2		12,3
347,5		7,4		12,0
371,0		7,6		11,6

^a siehe Tab. 38

3. Optimierte freie Enthalpiedifferenzen

Für die Minimisierung wurde eine Version des Programms GRID²¹ verwendet. Bei der Bezeichnung der Konformeren wurden die gleichen Konventionen beibehalten, die im Kap. III festgelegt wurden, und das gilt ebenfalls für das absolute Vorzeichen der freien Enthalpiedifferenz zwischen den Konformeren. Wie aus den Tab. 31 - 36 hervorgeht, ist die Variation der zeitlich gemittelten chemischen Verschiebungsdifferenz $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluorkernen als Funktion der Temperatur relativ groß und hängt hauptsächlich von der Variation der Konformerenpopulation mit der Temperatur ab. Diese beiden Voraussetzungen werden in dem üblichen Temperaturbereich (200°C) weder von den gemittelten chemischen Verschiebungen $\langle \delta_A \rangle$, $\langle \delta_B \rangle$ (Tab. 28 - 30), noch von der vicinalen Kopplungskonstante J_{F-H} (Tab. 38 - 40) erfüllt. Darum wurde in dem Minimisierungsverfahren ausschließlich die Variation des $\langle \Delta \rangle$ Wertes als Funktion der Temperatur benutzt.

Durch Minimisierung des Funktionals

$$\phi = \sum_T (\langle \Delta \rangle_{\text{ber}} - \langle \Delta \rangle_{\text{exp}})^2 \quad (34)$$

mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate kann man die fünf Unbekannten der Gl.(33) bestimmen.

Je nach Anzahl der Unbekannten fallen die Computer-Experimente in drei Klassen, nämlich Minimisierung mit fünf Unbekannten, mit vier Unbekannten ($\Delta G_{\alpha\beta}^O$, Δ_α , Δ_β , Δ_γ) und schließlich mit drei Unbekannten (Δ_α , Δ_β , Δ_γ), wo Δ_α , Δ_β , Δ_γ die chemische Verschiebungsdifferenz zwischen den geminalen Fluoratomen in den einzelnen Konformeren bedeuten.

Für die Minimisierung mit vier Unbekannten ist es charakteristisch, daß die zwei thermodynamischen Parameter durch einen Faktor q verknüpft sind (siehe Gl.20, Kap. III).

$$q = \frac{\Delta G_{\alpha\beta}^O}{\Delta G_{\beta\gamma}^O}$$

Der Faktor q läßt sich mit Hilfe der Gl.(12) (Kap. III) und der entsprechenden Ligandenkonstante (Tab. 4, Kap. III) theoretisch berechnen. Die Ermittlung dieses Faktors wird anhand eines Beispiels ($\text{BrCF}_2\text{-CClFH}$) erläutert.

Für die Ligandenkonstanten wurden folgende Werte gefunden:

$$\lambda_X = \lambda_{\text{Cl}} = -2,67 ; \quad \lambda_Y = \lambda_{\text{F}} = -0,83 ; \quad \lambda_Z = \lambda_{\text{H}} = 0$$

Auf Grund der im Kap. III diskutierten Invarianzeigenschaften sind 6 q -Werte möglich, nämlich:

$$q_1 = \frac{\Delta G_{\mu\nu}^0}{\Delta G_{\nu\sigma}^0} = \frac{\lambda_x - \lambda_y}{\lambda_y - \lambda_z} = 2,22 \quad q_4 = \frac{\Delta G_{\mu\nu}^0}{\Delta G_{\nu\sigma}^0} = \frac{\lambda_x - \lambda_y}{\lambda_z - \lambda_x} = -0,69$$

$$q_2 = \frac{\Delta G_{\nu\sigma}^0}{\Delta G_{\sigma\mu}^0} = \frac{\lambda_y - \lambda_z}{\lambda_z - \lambda_x} = -0,31 \quad q_5 = \frac{\Delta G_{\nu\sigma}^0}{\Delta G_{\sigma\mu}^0} = \frac{\lambda_z - \lambda_x}{\lambda_y - \lambda_z} = -3,22$$

$$q_3 = \frac{\Delta G_{\sigma\mu}^0}{\Delta G_{\mu\nu}^0} = \frac{\lambda_z - \lambda_x}{\lambda_x - \lambda_y} = -1,45 \quad q_6 = \frac{\Delta G_{\sigma\mu}^0}{\Delta G_{\mu\nu}^0} = \frac{\lambda_y - \lambda_z}{\lambda_x - \lambda_y} = 0,45$$

wo die Indizes μ, ν, σ cyclische Vertauschungen der Indizes α, β, γ bedeuten. Mit Hilfe von Kraftfeldberechnungen (Kap. IV) läßt sich die Reihenfolge der Energieniveaus der Konformer bestimmen, und damit ist die Sequenz der Vorzeichen folgender Quotienten festgesetzt:

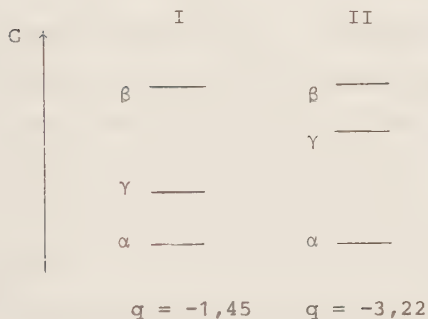
$$\frac{\Delta G_{\alpha\beta}^0}{\Delta G_{\beta\gamma}^0} < 0 \quad \frac{\Delta G_{\beta\gamma}^0}{\Delta G_{\gamma\alpha}^0} > 0 \quad \frac{\Delta G_{\gamma\alpha}^0}{\Delta G_{\alpha\beta}^0} < 0$$

Man überzeugt sich, daß nur zwei Identifikationen logisch möglich sind, nämlich:

$$\begin{array}{ll} \mu \rightarrow \beta & \mu \rightarrow \gamma \\ \text{I } \nu \rightarrow \gamma \text{ und II } \nu \rightarrow \alpha & \\ \sigma \rightarrow \alpha & \sigma \rightarrow \beta \end{array}$$

Die zugehörigen Energieniveausequenzen sind in Abb. 7 schematisch gezeigt.

Abb. 7. Schematische Darstellung der beiden logisch möglichen Energieniveauanordnungen für $\text{BrCF}_2\text{-CClFH}$



Auf Grund der Kraftfeldberechnungen wurde der Wert $q = -1,45$ ausgewählt. Aus den bei tiefer Temperatur ermittelten Daten²⁰ ergab sich ein Wert von $-1,11$.

Analog wurden die q -Werte für die übrigen Verbindungen ermittelt. Allerdings wurden für $\text{ClCF}_2\text{-CBrPhH}$, $\text{ClCF}_2\text{-CClPhH}$ und $\text{ClCF}_2\text{-CClFPh}$ die Liganden-Konstanten der Chlor-Serie benutzt.

In der Tab. 41 sind die experimentellen²⁰ und die optimierten $\Delta G_{\alpha\beta}^{\circ}$ und $\Delta G_{\beta\gamma}^{\circ}$ Werte für die untersuchten Verbindungen zusammengestellt.

Tab. 41. Experimentelle^a und optimierte $\Delta G_{\alpha\beta}^O$ und $\Delta G_{\beta\gamma}^O$ Werte (cal mol⁻¹)

Verbindung	$\Delta G_{\alpha\beta}^O$			$\Delta G_{\beta\gamma}^O$		
	exp	b	c	exp	b	c
BrCF ₂ -CClFH	406	484	513	-365	-399	-354
BrCF ₂ -CBrFH	561	590	652	-281	-278	-477
BrCF ₂ -CBrPhH	-	1570	1367	-	-977	-698
BrCF ₂ -CClPhH	520	656	616	- 87	-180	-266
BrCF ₂ -CBrFPh	-	504	1182	-	-645	-825
BrCF ₂ -CBrClF	305	- 3	93	475	306	396
ClCF ₂ -CBrPhH	650	578	601	7	298	587
ClCF ₂ -CClPhH	370	531	519	- 55	- 31	-296

^aermittelt aus den Daten bei tiefer Temperatur²⁰

^bMinimisierung mit fünf Unbekannten

^cMinimisierung mit vier Unbekannten

Wir sind nun in der Lage, den Proportionalitätsfaktor f aus der Gl.(12) mit Hilfe der Gl.(13) (siehe Kap. III) berechnen zu können.

$$G_{\xi\eta}^O = f (\lambda_u - \lambda_v) \quad (12)$$

Die Funktionen Γ und χ wurden bereits im Kap. III dieser Arbeit definiert (Gl.4 und 10). In der Tab. 42 sind die mit Hilfe der Gl.(12) berechneten Populationen den experimentellen Werten²⁰ gegenübergestellt. Für die Berechnung der Populationen wurden die mit Hilfe der Ligandenkonstanten (Tab. 4, Kap. III) ermittelten $\langle \Delta \rangle$ Werte (Spalte 6 und 8 der Tab. 3, Kap. III) benutzt.

Es ist anzunehmen, daß die Population des β -Konformeren bei Raumtemperatur für $\text{BrCF}_2\text{-CBrPhH}$ und $\text{BrCF}_2\text{-CBrFPh}$ größer als Null ist, obwohl bei tiefer Temperatur²⁰ nur die α und β Konformeren identifiziert wurden. Man erwartet daher eine größere Diskrepanz zwischen den experimentellen und berechneten Populationen für diese beiden Verbindungen (Tab. 42). Die Minimisierung mit 3 Unbekannten, deren Ziel die Ermittlung der chemischen Verschiebungsdifferenzen zwischen den geminalen Fluoratomen in den einzelnen Konformeren war, führte zu erheblichen Diskrepanzen zwischen den optimierten und experimentellen Werten, und wird deshalb nicht näher betrachtet.

4. Diskussion

Die hier durchgeführte Untersuchung zeigt klar, daß die Anwendung der indirekten NMR-Methode auf die Konformationsanalyse asymmetrischer Ethane, bei der ein theoretisches

Tab. 42. Konformerpopulationen bei Raumtemperatur (302°K)

Verbindung	P_α			P_β			P_γ		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
BrCF ₂ -CClPhH	0,41	0,43	0,47	0,21	0,22	0,19	0,38	0,35	0,34
BrCF ₂ -CBBrPh	0,50	0,49	0,49	0,19	0,16	0,16	0,31	0,35	0,35
BrCF ₂ -CBBrPhH	0,81	0,75	0,71	-	0,05	0,07	0,19	0,20	0,22
BrCF ₂ -CClPhH	0,52	0,52	0,56	0,22	0,19	0,13	0,26	0,29	0,31
BrCF ₂ -CBBrPh	0,70	0,46	0,71	-	0,17	0,10	0,30	0,37	0,19
BrCF ₂ -CBBrClF	0,53	0,39	0,44	0,32	0,31	0,37	0,15	0,30	0,19
ClCF ₂ -CBBrPhH	0,59	0,58	0,67	0,21	0,28	0,24	0,20	0,14	0,09
ClCF ₂ -CClPhH	0,46	0,44	0,45	0,24	0,25	0,24	0,30	0,31	0,31

^a extrapolierte Werte aus den Daten bei tiefer Temperatur²⁰

^b Faktor f berechnet mit den Zahlenwerten der Spalten 3 und 6 der Tab. 41

^c Faktor f berechnet mit den Zahlenwerten der Spalten 4 und 7 der Tab. 41

Modell mit 5 freien Parametern an zeitlich gemittelte Experimentalgrößen als Funktion der Temperatur optimal angepaßt wird, ohne die Zuhilfenahme zusätzlicher Information zu keinen brauchbaren Resultaten führt, und bestätigt damit die Erfahrung anderer Autoren⁹. Der Grund für dieses Versagen ist ein rein mathematischer; die Fehlerhyperfläche besitzt pathologische Eigenschaften als Konsequenz der hohen Parameterkorrelation. Zahlreiche, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Computerexperimente haben demonstriert, daß man mit beliebigen Eingabedaten auch nahezu beliebige Ergebnisse erhält. Nach unseren Erfahrungen kann man nur dann mit einiger Wahrscheinlichkeit auf Erfolg hoffen, wenn es gelingt, die Eingabedaten innerhalb der Bereiche von $\pm 500 \text{ cal mol}^{-1}$ bzw. $\pm 700 \text{ Hz}$ abzuschätzen. Die dazu notwendige zusätzliche Information wurde in der vorliegenden Arbeit aus empirischen Kraftfeldberechnungen, aus den Ligandenkonstanten in Verbindung mit dem heuristischen mathematischen Modell und aus groben Abschätzungen der ^{19}F chemischen Verschiebungen gewonnen. Letzten Endes dient dann die indirekte NMR-Methode nur noch dazu, den Faktor f der Gl.(12) zu ermitteln; wenn dieser Faktor bekannt ist, lassen sich die freien Enthalpiewerte und damit die Populationen der Konformeren bei bekannter Relation zwischen den Indizes der Gl.(12) aus den Ligandenkonstanten berechnen. Wie Tab. 42 zeigt, führt dieses Verfahren im allgemeinen zu guter, in einigen Fällen

sogar zu ausgezeichnete Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Weitere Fortschritte darf man dann erwarten, wenn bessere Methoden zur Berechnung von chemischen Verschiebungen gefunden werden. Die derzeit bekannten^{70,71} sind gerade für den ^{19}F Kern so schlecht, daß sie zur Lösung des vorliegenden Problems nichts beigetragen haben.

VI. Zusammenfassung

1. Die vorliegende Arbeit basiert auf einem in der Literatur postulierten heuristischen mathematischen Modell zur quantitativen Konformationsanalyse asymmetrischer Ethane des Typs $\text{RCF}_2\text{-CXYZ}$, dessen approximative Gültigkeit sich bisher lediglich auf experimentelle Daten an den 10 Verbindungen mit $\text{R} = \text{Br}$ und $(\text{X,Y,Z}) = (\text{H,F,Cl,Br,Ph})$ stützen konnte. Zu seiner Überprüfung wurden weitere 27 Verbindungen mit $\text{R} = (\text{H,Cl,Br,Ph})$ und $(\text{X,Y,Z}) = (\text{H,F,Cl,Br,I,OH,OCH}_3,\text{CH}_3,\text{CF}_3,\text{Ph})$ dargestellt. Die ^{19}F -NMR Spektren der neuen Verbindungen wurden vermessen und analysiert und die Resultate einer analogen mathematischen Behandlung unterworfen. Dies führte zu charakteristischen Zahlenwerten ρ für die Substituenten R und λ für die Liganden (X,Y,Z), von denen das Modell fordert, daß sie ein kombiniertes Maß sterischer und polarer nichtbindender Wechselwirkungen

repräsentieren. Die Palette der neuen Verbindungen schließt die vollständige Serie der 10 Vertreter mit $R = Cl$ und $(X,Y,Z) = (H,F,Cl,Br,Ph)$ ein.

2. Es wurde gezeigt, daß Ligandenkonstanten der Chlor-Serie derselben Sequenz folgen wie die λ Werte der Brom-Serie (Tabelle 4). Der Befund, daß die Phenylgruppe auch in der Chlor-Serie "kleiner" ist als das Chloratom, bestätigt die früher gezogenen Schlußfolgerungen. Wie die Kraftfeldberechnungen zeigten (Tabelle 27), bevorzugt der Benzolring eine koplanare Anordnung mit den Kohlenstoffatomen des Ethangerüsts. Dieses Phänomen ist letztlich für die völlig verschiedene Stellung der Phenylgruppe in der Konformationsanalyse cyclischer und acyclischer Verbindungen verantwortlich.

3. Die Ligandenkonstanten der Chlor-Serie sind ausnahmslos kleiner als die der Brom-Serie. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Vorstellung, nach der die λ Werte ein Maß für die sterische Beanspruchung der Substituenten darstellen.

4. Die aus der Anpassung der Meßergebnisse an die theoretische Gl. (4) ermittelten Standardabweichungen der Ligandenparameter und insbesondere die verschwindend kleinen Korrelationskoeffizienten beweisen, daß das Modell

mathematisch wohldefiniert ist. Es darf daher auch als sicher gelten, daß bei den Kalkulationen das globale Minimum der Fehlerhyperfläche gefunden wurde. Die größere Standardabweichung der Phenyl-Ligandenkonstante läßt sich auf die Tatsache zurückführen, daß der Phenylrest keine Axialsymmetrie aufweist.

5. Die experimentellen Resultate zeigen, daß sich die Ligandenkonstanten λ von einer Serie auf eine andere übertragen lassen. Für die ρ -Werte ergab sich die Reihenfolge $\rho_{\text{Br}} > \rho_{\text{Cl}} > \rho_{\text{Ph}} > \rho_{\text{H}}$.

6. Die Ligandenkonstanten für die neuen Substituenten I, CF_3 , OCH_3 , OH und CH_3 am asymmetrischen Kohlenstoffatom wurden mit Hilfe des mathematischen Modells ermittelt. Die Reihenfolge der normalisierten Werte entspricht den traditionellen Vorstellungen von der "Größe" des Substituenten (Tabelle 11).

7. Zur Umrechnung der in den Ligandenkonstanten enthaltenen Information in gemittelte Konformerenergien benötigt man lediglich die Indexinformation der Gl.(12) und eine Abschätzung des Proportionalitätsfaktors f der Gl.(13). Diese Zusatzinformation wurde in der vorliegenden Arbeit aus empirischen Kraftfeldberechnungen gewonnen. Der Korrelationskoeffizient zwischen den berechneten

und experimentellen Konformerpopulationen ergab sich zu 0,795. Damit liegt erstmals eine experimentell geprüfte approximative Methode vor, mit der die Konformationsanalyse asymmetrisch substituierter acyclischer Systeme in Angriff genommen werden kann. Diese Methode führt zu charakteristischen und chemisch interpretierbaren Kennzahlen für Substituenten in acyclischen Verbindungen, und sie gestattet die Populationen acyclischer Konformer im Mittel angenähert zu reproduzieren.

8. Es wurde gezeigt, daß die indirekte NMR Methode, bei der ein theoretisches Modell mit 5 (oder 4) freien Parametern an zeitlich gemittelte Experimentalgrößen als Funktion der Temperatur optimal angepaßt wird, ohne die Zuhilfenahme zusätzlicher Information zu keinen brauchbaren Resultaten führt. Eine Berechnung des Proportionalitätsfaktors f aus der Gl.(12) mit Hilfe der indirekten NMR Methode erscheint somit problematisch.

VII. Experimenteller Teil

A. Physikalische Meßgeräte und Technik der NMR-Messungen

Alle untersuchten Substanzen wurden mittels präparativer Gaschromatographie gereinigt. Dafür benutzte man einen Gaschromatographen Modell Aerograph 1440 (Hersteller Varian) und eine präparative 3/8'' Säule (5m), die als stationäre Phase 10% Silikon OV17 und als Trägermaterial Varaport 30 80/100 mesh enthielt.

Die Infrarotspektren wurden entweder mit dem Gitterspektrographen Perkin-Elmer, Modell 125 oder mit dem Prismengerät Leitz IRIII aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI) aufgenommen. Zur Aufnahme der ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren benutzte man das Varian-Gerät HA-60IL. Das HA-60-Spektrometer war mit dem Kleinrechner 620i gekoppelt, der die Registrierung von Resonanzen über einen Bereich von ca. 150 ppm übernehmen kann. Die Spektren wurden mit der HR-Technik aufgenommen.

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurde in zwei Lösungen verfolgt: eine 0,4M-Lösung in CFCl_3 und eine 0,4M-Lösung in Toluol mit 20% CFCl_3 . Die 5 mm Präzisionsröhrchen (Varian) wurden durch dreimaliges Gefrieren und Auftauen im Hochvakuum

entgast und anschließend abgeschmolzen.

Von den Spektren bei tiefer Temperatur wurden nur diejenigen berücksichtigt, die noch scharfe Signale aufwiesen und somit eine genaue Messung der Chemischen Verschiebungen erlaubten.

Die Temperatur in der Sonde wurde über den Temperaturregler auf Schwankungen innerhalb $\pm 1^{\circ}$ begrenzt und die Proben temperatur vor und nach der Messung kontrolliert. Die Kontrollmessung wurde in einem 5mm-Röhrchen mit reinem Lösungsmittel mit einem unmagnetischen Chromel-Alumel-Thermoelement (Philips) vorgenommen, wobei möglichst vergleichbare Bedingungen (Temperaturausgleich, Rotationsgeschwindigkeit) eingehalten wurden. Die Lötstelle des Thermoelements führte man bis zur Höhe der Empfängerspule (NMR-aktiver Teil) ein. Da man unter diesen Umständen die Druckkappe des HA-60-Spektrometers nicht verwenden konnte, hielt man das Probenröhrchen mit einem genügend schweren Teflengewicht⁷² gegen den Druck des Heizgases in der Sonde.

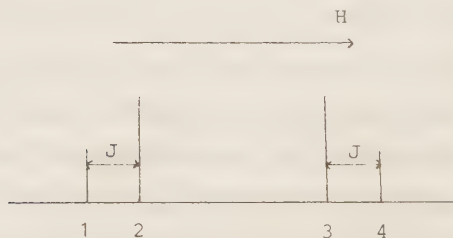
Für den kritischen Temperaturbereich zwischen $+20^{\circ}$ und -15°C wurde Aceton/Trockeneis als Kühlmittel für den Stickstoffstrom verwendet, was genauere Temperaturmessungen erlaubte.

Die chemische Verschiebungsdifferenz $\langle \Delta \rangle$ zwischen den geminalen Fluoratomen (AB-Spinsystem) wurde mit Hilfe der Gleichung (35) berechnet⁵⁸

$$\langle \Delta \rangle = \sqrt{(1-4)(2-3)} \quad (35)$$

wo 1,2,3,4 die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale darstellen, bezogen auf den internen Standard (siehe Abb.8). Als innerer Standard diente das ^{19}F -Signal von CFCl_3 . Die den Spektren entnommenen relativen Frequenzwerte in Hz wurden mit der Spektrometerfrequenz von 56,4 MHz in dimensionlose ppm-Werte umgerechnet, wobei die positive Richtung der ppm-Skala definitionsgemäß zu tieferen Feldstärken orientiert ist.

Abb. 8.



Jedes Spektrum wurde bei der entsprechenden Temperatur fünfmal aufgenommen und die Werte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden gemittelt. Die ^{19}F -NMR-Daten für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen sind in Kap. III tabelliert.

B. Synthesen

1. 1,2-Dichlor-1,1,2-trifluorethan (1)

Eine Mischung aus 10 g (0,12 mol) Trifluorethylen und 9,23 g (0,13 mol) Chlor (getrocknet über Phosphorpentoxid) erwärmte man in einem Autoklaven 17 Stunden lang auf 60°C. Nach Abkühlen wurde das flüssige Produkt filtriert, mit 5% NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Sp. 24-25°C/760 Torr (Lit.³¹: 23,3°C/760 Torr). Ausbeute 14,7 g (92%). ¹H-NMR (CFCl₃): δ 6,45 (ddd, J = 3,7, 4,6 und 48,0 Hz, 1); ¹⁹F-NMR: Tab. 2; Massenspektrum m/e 152 (Molekülpeak), 117,82.

2. 1-Brom-2-chlor-1,2,2-trifluorethan (2)

22 g (0,13 mol) Bromtrifluorethylen, 20 g (0,55 mol) Chlorwasserstoff (getrocknet über P₄O₁₀) und 4 g AlCl₃ wurden in einem Autoklaven 15 Stunden lang auf 90°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, mit 5% Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die fraktionierte Destillation lieferte 12,9 g (48%) 2. Sp. 50-54°C/760 Torr (Lit.²²: 52,3-52,6°C/760 Torr). ¹H-NMR (CFCl₃): δ 6,16 (ddd, J=4,2, 6,5 und 47,2 Hz, 1); ¹⁹F-NMR: Tab.2; Massenspektrum m/e 196 (Molekülpeak), 161, 117.

3. 1,2-Dibrom-1,1-difluorethan (11)

Die Umsetzung erfolgte analog Vorschrift²³ (eine UV-Lichtquelle war aber nicht notwendig). Aus der Destillation bei 94-96°C/760 Torr (Lit.²³: 93,2°C/760 Torr) erhielt man 11 in 95% Ausbeute. ¹H-NMR (CCl₄): δ 3,99 (t, J = 12,5 Hz, 2); ¹⁹F-NMR (CFCl₃): δ -50,67 (t, J = 12,6 Hz, 2).

4. 1-Brom-2,2-difluorethylen (12)²⁴

Zu 45 g (0,2 mol) Dibromderivat 11 in einem mit Rückflußkühler und Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) versehenen Kolben wurde eine kalte Lösung von 18 g (0,32 mol) KOH in 50 ml Wasser gegeben. Man erwärmte solange auf 80-85°C (etwa 3 Stunden), bis die Gasentwicklung beendet war. Die Ausbeute des in der Kühlfalle kondensierten Olefins 12 betrug 10 g (35%). Massenspektrum m/e 144 (Molekülpeak).

5. 1-Brom-1,2-dichlor-2,2-difluorethan (3)

10 g (0,07 mol) Olefin 12, 20 g (0,28 mol) Chlor und 3 g SnCl₄ in 50 ml Methylenchlorid wurden in einem Autoklaven 16 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, mit 5% NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Solvens lieferte die Destillation des Rückstands 10,5 g (70%) 3. Sp. 76-78°C/760 Torr. ¹H-NMR (CFCl₃): δ 5,90 (dd, J = 5,7 und 6,5 Hz, 1);

^{19}F -NMR: Tab.2; Massenspektrum m/e 214 (Molekülpeak),
195, 179, 133, 129, 98.

$\text{C}_2\text{HBrCl}_2\text{F}_2$ (213,8)	Ber.	C	11,23	H	O,47
	Gef.	C	10,96	H	O,42

6. 1,1,2-Tribrom-2,2-difluorethan (13)

Aus 11 durch HBr-Abspaltung und anschließende Brom-Addition²⁴ in 70% Ausbeute. ^1H -NMR (CCl_4): δ 5,84 (t, J = 8,0 Hz, 1); ^{19}F -NMR (CFCl_3): δ -52,95 (d, J = 8,0 Hz, 2).

7. 1,1-Dibrom-2,2-difluorethylen (14)

Nach Cohn und Bergman²⁵ aus 13 durch HBr-Abspaltung. Das rohe Olefin wurde weiter benutzt. Ausbeute 72%. Sp. 67°C/760 Torr (Lit.²⁵: 66,2°C/760 Torr).

8. 1,1,1,2-Tetrabrom-2,2-difluorethan (15)

Die Brom-Addition²⁴ an 14 lieferte 15 in 90% Ausbeute. Für die weitere Umsetzung benutzte man das Rohprodukt. Eine aus CCl_4 umkristallisierte Probe schmolz bei 105-106°C (Lit.²⁴: 119-120°C). ^{19}F -NMR (CFCl_3): δ -53,77 (s); Massenspektrum m/e 378 (Molekülpeak).

9. Bromdifluoressigsäure (16)

Die Hydrolyse von 15 nach Grindahl²³ führte zu 16 in 34% Ausbeute. Sp. 140°C/760 Torr (Lit.²³: 145-160°C/760 Torr).

^{19}F -NMR (CFCl_3): δ -60,49 (s).

10. ω -Brom- ω,ω -difluoracetophenon (17)

Die Kondensation²⁵ von Bromdifluoressigsäure 16 mit Phenylmagnesiumbromid lieferte 17 in 50% Ausbeute. Sp. 95-98°C/20 Torr (Lit.²⁵: 109-110°C/35 Torr). IR (F): 1629 cm^{-1} (C=O).

11. 2-Brom-2,2-difluor-1-phenylethanol (18)

Durch Reduktion²⁴ von 17 mit NaBH_4 in 80% Ausbeute. Sp. 110-112°C/10 Torr (Lit.²⁴: 104-106°C/8 Torr). ^1H -NMR (CDCl_3): δ 4,87 (t, J = 8,9 Hz, 1), δ 5,14 (s, OH), δ 7,25 (s, 5); IR (F): 3413 cm^{-1} (OH).

12. 2-Brom-2,2-difluor-1-methoxy-phenylethan (19)

Zu einem Gemisch aus 0,25 g (10,4 mmol) NaH, 1,8 g (12,6 mmol) Methyljodid und 5 ml wasserfreiem THF wurde eine Lösung von 2 g (8,4 mmol) Alkohol 18 in 3 ml wasserfreiem THF zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde nach 1,5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man kühlte das Reaktionsgemisch ab, goß in kalte, gesättigte NH_4Cl -Lösung und extrahierte mit drei 10 ml Portionen Ether. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über

Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt.I), Elutionsmittel CHCl_3 , gereinigt.

Man erhielt 1,8 g (85%) 19. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3,21 (s, 3), δ 4,21 (dd, $J = 7,3$ und $9,2$ Hz, 1), δ 7,15 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 7; Massenspektrum m/e 250 (Molekülpeak), 117, 121, 77.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrF}_2\text{O}$ (237,0) Ber. C 40,54 H 2,97

Gef. C 40,45 H 2,94

13. α -Chlor- α,α -difluoracetophenon (20)

Die Kondensation²⁴ von Chlordifluoressigsäure mit Phenylmagnesiumbromid führte zu 20 in 70% Ausbeute. Sp. $96-98^\circ\text{C}/35$ Torr (Lit.²⁴: $92-108^\circ\text{C}/31-33$ Torr). $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3): δ -61,20 (s); IR(F): 1715 cm^{-1} (C=O).

14. 2-Chlor-2,2-difluor-1-phenylethanol (21)

Durch Reduktion²⁴ von 20 mit NaBH_4 (80% Ausbeute). Sp. $104-106^\circ\text{C}/8$ Torr (Lit.²⁴: $85-86^\circ\text{C}/5$ Torr). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3,78 (s, OH), δ 4,94 (t, $J = 8,1$ Hz, 1), δ 7,37 (s, 5); IR (F): 3411 cm^{-1} (OH).

15. 1,2-Dichlor-1,1-difluor-2-phenylethan (5)

Die Chlorierung²⁴ von 21 mit SOCl_2 lieferte 5 in 50% Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 5,14 (dd, $J = 7,4$ und 10,3 Hz, 1), δ 7,40 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 2.

16. 2-Chlor-1,2,2-trifluor-1-phenylethan (6)

Eine Mischung aus 5 g (25,9 mmol) Alkohol 21 und 14 g (129 mmol) SF_4 in 40 ml Methylenchlorid wurde in einem Autoklaven 15 Stunden lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Das überschüssige SF_4 wurde im Wasserstrahlvakuum entfernt, die Reaktionsmischung in Methylenchlorid aufgenommen, mit 5% NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Solvens destillierten 4,1 g (78%) 6 zwischen 95-97°C bei 10 Torr über. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5,50 (dt, $J = 7,1$ und 44,0 Hz, 1), δ 7,40 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab.2; Massenspektrum m/e 194 (Molekülpeak), 159, 140, 109.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClF}_3$ (194,6) Ber. C 49,37 H 3,11

Gef. C 49,33 H 3,02

17. 1-Brom-2-chlor-1,2,2-trifluor-1-phenylethan (8)

Eine Lösung aus 0,5 g (2,54 mmol) 6 und 0,47 g (2,93 mmol) Brom in 3 ml CCl_4 bestrahlte man mit einer UV-Lampe 24 Stunden lang (unter magnetischem Rühren). Das Reaktionsgemisch wurde mit Methylenchlorid verdünnt, mit 5% Natrium-

bisulfit und Natriumbicarbonat und anschließend mit Wasser gewaschen. Man trocknete über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel, Elutionsmittel CCl_4 , gereinigt. Man erhielt 0,65 g (95%) 8.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7,45 (m, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 2; Massenspektrum m/e 272 (Molekülpeak), 195, 158.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{BrClF}_3$ (273,5)	Ber.	C	35,13	H	1,84
	Gef.	C	35,23	H	1,80

18. 2-Chlor-2,2-difluor-1-iod-1-phenylethan (22)

9 g (46,7 mmol) Alkohol 21, 0,45 g roter Phosphor und 6,3 g Iod wurden drei Stunden auf 90°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Ether verdünnt, filtriert, mit 5% Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen, und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Solvens wurde eine kleine Menge Iodderivat 22 gaschromatographisch gereinigt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5,26 (dd, $J = 5,1$ und $17,5$ Hz, 1), δ 7,18 (m, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 7; Massenspektrum m/e 302 (Molekülpeak), 175, 140.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClF}_2\text{I}$ (302,5)	Ber.	C	31,76	H	1,99
	Gef.	C	31,54	H	2,12

19. 2-Chlor-2,2-difluor-1-methoxy-1-phenylethan (23)

Zu einer Suspension von 5,66 g (39,8 mmol) Methyljodid und 1,46 g NaH in 15 ml wasserfreiem THF wurde eine Lösung von 5,12 g (26,6 mmol) Alkohol 21 in 7 ml wasserfreiem THF zugetropft. Nach einstündigem Rückfluß-kochen wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, mit gesättigter NH_4Cl -Lösung zersetzt, und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Man rotierte das Solvens ab und reinigte den Rückstand durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt. I), Elutionsmittel CHCl_3 . Man isolierte 4,7 g (86%) 23. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3,25 (s, 3), δ 4,31 (dd, $J = 7,2$ und $8,0$ Hz, 1), δ 7,22 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 7; Massenspektrum m/e 206 (Molekülpeak), 171, 140, 121, 77.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClF}_2\text{O}$ (206,6) Ber. C 52,31 H 4,39

Gef. C 52,63 H 4,59

20. 1-Brom-2-chlor-2,2-difluor-1-methoxy-1-phenylethan (24)

2 g (8 mmol) Methoxyderivat 23 in 10 ml CCl_4 wurden mit 1,6 g (10 mmol) Brom versetzt. Man bestrahlte die Lösung mit einer UV-Lampe 24 Stunden lang (unter magnetischem Rühren). Die Reaktionsmischung wurde mit Ether verdünnt, mit 5% NaHSO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Man zog das Solvens im Wasserstrahlvakuum ab

und reinigte den Rückstand durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt. I), Elutionsmittel CCl_4 (die Gaschromatographie war wegen der Zersetzung des Produktes nicht anwendbar). Man erhielt 2,2 g (78%) 24. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3,41 (s, 3), δ 7,56 (m, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 7; Massenspektrum m/e (kein Molekülpeak), 205, 190, 113, 105.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{BrClF}_2\text{O}$ (285,5) Ber.C 37,85 H 2,82

Gef.C 37,98 H 3,06

21. 1-Chlor-1,1-difluor-2-hydroxy-2-phenylpropan (25)

Zu 1,5 g Methylmagnesiumiodid, dargestellt aus 1,28 g (9 mmol) Methyliodid und 0,22 g (9 mmol) Magnesium in wasserfreiem Ether, wurde eine Lösung von 1 g (5,25 mmol) Chlordifluoracetophenon²⁰ in abs. Ether zugetropft, so daß das Solvens leicht unter Rückfluß kochte. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, mit gesättigter NH_4Cl -Lösung zersetzt und aufgearbeitet. Nach dem Abziehen des Solvens destillierten 0,87 g (80%) 25 zwischen 67 - 69°C bei 3 Torr über (Lit.³² 53 - 55°C/0,3 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,80 (s, 3), δ 2,78 (s, OH), δ 7,40 (m, 5); Massenspektrum m/e 206 (Molekülpeak), 121, 77, 43.

22. 1-Chlor-1,1-difluor-2-brom-2-phenylpropan (26)

4 g (19,4 mmol) Alkohol 25 wurden mit 40 ml 47% HBr versetzt und vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, mit Eiswasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde auf übliche Weise aufgearbeitet. Man entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und reinigte den Rückstand durch Säulenchromatographie an Silikagel, Elutionsmittel CCl_4 . Man erhielt 3,2 g (60%) 26. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,35 (s, 3), δ 7,40 (m, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 6; Massenspektrum m/e 268 (Molekülpeak), 170, 153, 103, 77.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{BrClF}_2$ (269,5)	Ber. C	40,10	H	2,99
	Gef. C	40,27	H	3,14

23. Umsetzung von 1-Chlor-1,1-difluor-2-hydroxy-2-phenylpropan (25) mit Thionylchlorid

Eine Mischung aus 1,3 g (6,29 mmol) Alkohol 25, 0,63 g (6,24 mmol) NEt_3 und 0,78 g (6,55 mmol) SOCl_2 wurde unter Rückfluß zehn Stunden lang gekocht. Man kühlte ab und verdünnte mit Ether. Der ausgefallene Niederschlag ($\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$) wurde abfiltriert und die etherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand wurde spektroskopisch und

chromatographisch untersucht. Die zwei Komponenten im Verhältnis 40:60 wurden als Dichlororderivat 28 und Olefin 27 identifiziert und gaschromatographisch präparativ getrennt. 28: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,00 (s, 3), δ 7,35 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 6; Massenspektrum m/e 224 (Molekülpeak), 188, 153, 139, 103.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_2$ (225,1) Ber. C 48,02 H 3,58

Gef. C 48,26 H 3,62

27: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5,63 (d, $J = 1,5$ Hz, 1), δ 5,96 (d, $J = 1,5$ Hz, 1), δ 7,45 (s, 5); Massenspektrum m/e 188 (Molekülpeak), 153, 139, 103.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClF}_2$ (188,6) Ber. C 57,31 H 3,74

Gef. C 57,12 H 3,82

24. Hydrierung von 3-Chlor-3,3-difluor-2-phenylpropen (27)

0,2 g (1,06 mmol) Olefin 27 in 3 ml Ethanol wurden in einer Mikrohydrierapparatur katalytisch (Pd/C) hydriert. 36 ml (1,60 mmol) H_2 wurden innerhalb kurzer Zeit aufgenommen. Man filtrierte die Suspension und zog das Solvens im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand enthielt die zwei Komponenten 29 und 30 im Verhältnis 70:30, was sich aus spektroskopischen und chromatographischen Untersuchungen ergab. Die zwei Komponenten wurden gaschromatographisch präparativ getrennt.

29: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,36 (d, $J = 7,1$ Hz, 3), δ 3,25 (m, 1), δ 7,06 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 6; Massenspektrum m/e 190 (Molekülpeak), 105.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClF}_2$ (190,6)	Ber.	C	56,71	H	4,76
	Gef.	C	56,82	H	4,68

30: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,20 (d, $J = 7,0$ Hz, 3), δ 3,11 (m, 1), δ 5,53 (dt, $J = 4,0$ und $57,1$ Hz, 1), δ 7,00 (s, 5); Massenspektrum m/e 156 (Molekülpeak), 105.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_2$ (156,2)	Ber.	C	69,19	H	6,45
	Gef.	C	68,96	H	6,28

25. β,β -Difluorstyrol (31)

Nach Fugua²⁸ (man benutzte Diglyme statt Triglyme) in 73% Ausbeute. Sp. $30-32^\circ\text{C}/10$ Torr (Lit.²⁸: $52-54^\circ\text{C}/40$ Torr). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5,23 (dd, $J = 5,8$ und $16,8$ Hz, 1), δ 7,36 (s, 5).

26. 1-Brom-2-chlor-2,2-difluor-1-phenylethan (4)

Die BrCl -Addition²⁴ an Difluorstyrol 31 führte zu 4 in 40% Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$ (CFCl_3): δ 5,19 (dd, $J = 6,0$ und $14,1$ Hz, 1), δ 7,35 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 2.

27. 1,2-Dibrom-2,2-difluor-1-phenylethan (32)

Die Brom-Addition²⁹ an Difluorstyrol 31 (eine Lichtquelle war nicht notwendig) lieferte 32 in 82% Ausbeute nach der Vakuumsdestillation. Sp. $107-109^\circ\text{C}/4-5$ Torr (Lit.²⁹:

64-65°C/0,4-0,5 Torr). $^1\text{H-NMR}$ (CFCl_3): δ 5,25 (dd, $J = 5,5$ und $16,9$ Hz, 1), δ 6,79 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3): δ -53,36 (dd, $J = 6,0$ und $161,7$ Hz, 1), δ -59,72 (dd, $J = 14,1$ und $161,7$ Hz, 1).

28. α -Brom- β,β -difluorstyrol (33)

Zu einer Lösung von 5 g (16,6 mmol) Dibromderivat 32 in 30 ml wasserfreiem Ether wurden 2,5 g (22,3 mmol) $t\text{-BuOK}$ gegeben. Nach vierstündigem Rückflußkochen wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, filtriert und das Solvens abrotiert. Die fraktionierte Vakuumdestillation des Rückstandes lieferte 2 g (55%) 33. Sp. 68-73°C/10 Torr (Lit.²⁴: 78-79°C/20-22 Torr). $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3): δ -79,39 (d, $J = 32,0$ Hz, 1), δ -85,82 (d, $J = 32,0$ Hz, 1); Massenspektrum m/e 218 (Molekülpeak).

29. 1-Brom-1,2-dichlor-2,2-difluor-1-phenylethan (7)

2 g (9,13 mmol) Bromdifluorstyrol 33 wurden in CCl_4 gelöst und durch die Lösung wurde Chlor fünf Stunden lang geleitet. Nach der üblichen Aufarbeitung (5% NaHCO_3 -Lösung, Wasser, Na_2SO_4) rotierte man das Solvens ab und isolierte 2,5 g (94%) Dichlorderivat 7. Zur Struktur-sicherung wurde eine kleine Menge gaschromatographisch

gereinigt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7,43 (m, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 2; Massenspektrum m/e 290 (Molekülpeak), 255, 236, 205, 77.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{BrCl}_2\text{F}_2$ (289,9)	Ber.	C	33,14	H	1,73
	Gef.	C	33,32	H	1,87

30. 1,2-Dichlor-1,1,2-trifluor-2-phenylethan (9)

Durch Chlor-Addition²⁴ an Trifluorstyrol in 87% Ausbeute. Sp. 58-60°C/4 Torr (Lit.²⁴: 53-55°C/3 Torr). $^1\text{H-NMR}$ (CFCl_3): δ 7,5 (s, 5); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 2.

31. 1-Brom-1,2-dichlor-1,2,2-trifluorethan (10)

15 g (93,1 mmol) Bromtrifluorethylen und 6,6 g (93,1 mmol) Chlor wurden in einen mit flüssigem Stickstoff abgekühlten Autoklaven kondensiert. Als Raumtemperatur erreicht wurde, fand eine stark exotherme Reaktion statt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert, mit 5% NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert. Die Fraktion vom Sp. 35-45°C/760 Torr enthielt 70% 10. Eine kleine Menge Dichlorderivat 10 wurde für spektroskopische Untersuchungen durch präparative Gaschromatographie gereinigt. $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 2; Massenspektrum m/e 232 (Molekülpeak), 197, 152.

32. 1,1-Difluoracetophenon (34)

Zu einer in Eiswasser gekühlten und gut gerührten Lösung von Phenylmagnesiumbromid in wasserfreiem Ether, dargestellt aus 5 g (200 mmol) Magnesium und 31,5 g (200 mmol) Brombenzol, wurde eine etherische Lösung von 7,5 g (78 mmol) Difluoressigsäure langsam zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Man kühlte das Reaktionsgemisch ab, goß auf Eis/HCl, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige mehrmals mit Ether. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden mit 5% NaHCO₃ und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Ether wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die Vakuumdestillation des Rückstands (Sp. 67-70°C/11 Torr) lieferte 7,3 g (60%) 34. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6,25 (t, J = 53,1 Hz, 1), δ 7,56 (m, 5); IR (CCl₄): 1700 cm⁻¹ (C=O); Massenspektrum m/e 156 (Molekülpeak), 105, 77, 51.

C ₈ H ₆ F ₂ O (156,1)	Ber.	C	61,54	H	3,87
	Gef.	C	61,38	H	3,63

33. 2,2-Difluor-1-hydroxy-1-phenylethan (35)

Zu einer gut gerührten Suspension von 0,38 g LiAlH₄ in abs. Ether wurde eine etherische Lösung von 3 g (19,2 mol) Difluoracetophenon 34 zugetropft. Es wurde noch eine Stunde

unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und sukzessiv 0,38 ml Wasser, 0,38 ml 15% NaOH-Lösung und 1,2 ml Wasser zugegeben. Nach Filtrieren wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rückstand blieb 2,4 g (80%) farbloses Öl, welches für die weiteren Umsetzungen rein genug war. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,92 (d, $J = 3,7$ Hz, OH), δ 4,75 (m, $J = 3,7, 4,5$ und 12,0 Hz, 1), δ 5,70 (m, $J = 4,5$ und 55,8 Hz, 1), δ 7,32 (s, 5); Massenspektrum m/e 158 (Molekülpeak), 107, 77, 51; IR (CCl_4): 3610 cm^{-1} (OH).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_2\text{O}$ (158,1) Ber. C 60,77 H 5,10

Gef. C 60,51 H 5,28

34. 1-Brom-2,2-difluor-1-phenylethan (36)

0,5 g (3,16 mmol) Alkohol 35 wurden mit 5 ml 47% HBr versetzt und zwei Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Man kühlte das Reaktionsgemisch ab, verdünnte mit Wasser und extrahierte mit Ether. Die etherische Phase wurde mit 5% NaHCO_3 und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Solvens wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Silikagel, Elutionsmittel CCl_4 , gereinigt. Man isolierte 0,63 g (90%) 36. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 4,92

(m, $J = 4,1$ und $11,1$ Hz, 1), δ 5,96 (m, $J = 4,1$ und $55,1$ Hz, 1), δ 7,35 (s, 5); ^{19}F -NMR: Tab. 10;
Massenspektrum m/e 220 (Molekülpeak), 141, 90, 77, 51.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrF}_2$ (221,0) Ber. C 43,47 H 3,19
Gef. C 43,21 H 3,08

35. 1-Chlor-2,2-difluor-1-phenylethan (37)

Zu einer eiskalten Lösung von 2,3 g (14,5 mmol) Alkohol 35 und 2 ml NEt_3 in 10 ml Chloroform wurden 1,93 g (16,2 mmol) SOCl_2 zugetropft und anschließend vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Ether verdünnt, der ausgefallene Niederschlag ($\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$) abfiltriert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand destilliert.

Sp. $75^\circ\text{C}/10$ Torr. Man erhielt 2,1 g (82%) 37. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 4,90 (m, $J = 4,1$ und $10,6$ Hz, 1), δ 5,92 (m, $J = 4,1$ und $55,1$ Hz, 1), δ 7,35 (s, 5); ^{19}F -NMR: Tab. 10;
Massenspektrum m/e 176 (Molekülpeak), 125, 77, 51.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClF}_2$ (176,6) Ber. C 54,40 H 3,99
Gef. C 54,24 H 4,16

36. 1,1,2-Trifluor-1,2-diphenylethan (38)

Eine Mischung aus 10 g (47,1 mmol) Benzoin, 30 g (270 mmol) SF_4 und 80 ml CH_2Cl_2 wurde in einem Autoklaven bei

Zimmertemperatur 40 Stunden lang geschüttelt. Danach wurde das überschüssige SF_4 im Wasserstrahlvakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, abfiltriert, mit 5% NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand chromatographiert (Silikagel, Elutionsmittel CCl_4) und anschließend aus Petrolether umkristallisiert. Man isolierte 7,5 g (68%) 38 (farblose Kristalle vom Schmp. $84-85^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5,65 (m, J = 8,0, 8,4 und 44,5 Hz, 1), δ 7,28 (s, 10); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab.10; Massenspektrum m/e 236 (Molekülpeak), 127, 109, 77.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3$ (236,2)	Ber.	71,18	H	4,69
	Gef.	71,32	H	4,73

37. Desylchlorid (39)

Die Umsetzung³⁰ von Benzoin mit SOCl_2 lieferte 39 in 90% Ausbeute. Schmp. 66°C (Lit.³⁰: 68°C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6,26 (s, 1), δ 7,38 (m, 10); IR (KBr): 1718 cm^{-1} (C=O).

38. 1-Chlor-2,2-difluor-1,2-diphenylethan (40)

2 g (7,92 mmol) Desylchlorid 39, 9 g (83,3 mmol) SF_4 und 10 ml CH_2Cl_2 wurden in einem Autoklaven 42 Stunden lang auf 110°C erhitzt. Man kühlte ab und entfernte das überschüssige SF_4 an der Wasserstrahlpumpe.

Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, abfiltriert, mit 5% NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert, der Rückstand wurde an Silikagel, Elutionsmittel CCl_4 , chromatographiert und anschließend aus Petroläther umkristallisiert. Man erhielt 1,4 g (62%) 40 (hellbraune Kristalle vom Schmp. $76-78^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5,20 (dd, $J = 10,0$ und $11,1$ Hz, 1), δ 7,23 (m, 10); $^{19}\text{F-NMR}$: Tab. 10; Massenspektrum m/e 252 (Molekülpeak), 217, 127.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClF}_2$ (252,7)	Ber.	C	66,53	H	4,38
	Gef.	C	66,34	H	4,31

Literaturverzeichnis:

1. D.H.R.Barton, *Experienta*, 6, 316 (1950)
2. E.L.Eliel, N.L.Allinger, S.J.Angyal und G.A.Morrison, "Conformational Analysis", Interscience Publishers, N.Y., 1965; M.Hanack, "Conformation Theory", Academic Press, N.Y., 1965
3. E.L.Eliel, *Angew.Chem., Intern.Ed.Engl.*, 4, 761 (1965)
4. J.A.Hirsch, *Top.Stereochem.*, 1, 199 (1967)
5. N.C.Franklin und H.Feltkamp, *Angew.Chem., Intern.Ed.Engl.*, 4, 774 (1965)
6. E.L.Eliel und R.J.L.Martin, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 682 (1969)
7. F.R.Jensen und B.H.Beck, *ibid.*, 90, 3251 (1968); F.R.Jensen, C.H.Bushweller und B.H.Beck, *ibid.*, 91, 344 (1969)
8. R.A.Newmark und C.H.Sederholm, *J.Chem.Phys.*, 39, 3131 (1963)
9. G.Govil und H.J.Bernstein, *ibid.*, 47, 2818 (1967)
10. S.Mizushima, "Structure of Molecules and Internal Rotation", Academic Press, N.Y., 1954
11. I.Watanabe, S.Mizushima und Y.Morino, *Sci.Pap.Inst. Phys.Chem.Res.Tokyo*, 39, 401 (1942)
12. E.I.Snyder, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88, 1165 (1966)
13. M.Karplus, *J.Chem.Phys.*, 30, 11 (1959)

14. H.S.Gutowsky, G.G.Belford und P.E.McMahon, *ibid.*,
36, 3353 (1962)
15. R.J.Abraham, L.Cavalli und K.G.Pachler, *Mol.Phys.*,
11, 471 (1966)
16. J.E.Williams, P.J.Stang und P.v.R.Schleyer, *Ann.Rev.*
Phys.Chem., 19, 531 (1968)
17. N.L.Allinger, *Advan.Phys.Org.Chem.*, 13 (1976)
18. I.Ugi, *Z.Naturforsch.B*, 20, 405 (1965)
19. E.Ruch, *Accounts Chem.Res.*, 5, 49 (1972)
20. R.D.Norris und G.Binsch, *J.Amer.Chem.Soc.*, 95, 182
(1973)
21. G.Binsch, *ibid.*, 95, 190 (1973)
22. H.L.Yale, U.S. 3222250, 7 Dez., 1965
23. G.A.Grindahl, W.X.Bajzer und O.R.Pierce, *J.Org.Chem*
32, 603 (1967)
24. R.D.Norris, Dissertation University of Notre Dame,
1971
25. H.D.Cohn und S.D.Bergmann, *Israel J.Chem.*, 2, 355
(1965)
26. C.H.Brown und D.Barton, *Synthesis*, 434 (1974)
27. M.Prober, *J.Amer.Chem.Soc.*, 75, 968 (1953)
28. S.A.Fuqua, W.G.Duncan und R.M.Silverstein, *J.Org.Chem.*,
30, 1027 (1965)
29. J.J.Drysdale und W.D.Phillips, *J.Amer.Chem.Soc.*, 79,
319 (1957)
30. L.F.Fieser und Y.Okumura, *J.Org.Chem.*, 27, 2247 (1962)

31. J.D.Park, W.R.Lycan und J.R.Lacher, J.Amer.Chem.Soc., 73, 711 (1951)
32. P.M.Barna, J.Chin.Chem.Soc., 14, 87 (1967)
33. J.R.Lacher, R.D.Burkhart und J.D.Park, Univ.Colo. Studies, 4, 8 (1962)
34. C.A.Mead, Top.Curr.Chem., 49 (1974)
35. A.Jones, Computer J., 13, 301 (1970)
36. F.H.Westheimer, "Steric Effects in Organic Chemistry", M.S.Newman, Ed., John Wiley, N.Y., 1956
37. W.H.Fink und C.L.Allen, J.Chem.Phys., 46, 2261 (1967)
38. J.A.Pople und D.L.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill, N.Y., 1970
39. P.C.Hariharan und J.A.Pople, Mol.Phys., 27, 209 (1974)
40. E.M.Engler, J.D.Andose und P.v.R.Schleyer, J.Amer.Chem. Soc., 95, 8005 (1973)
41. K.H.Wiberg, *ibid.*, 87, 1070 (1965)
42. K.H.Pitzer und W.E.Donath, *ibid.*, 81, 3213 (1959)
43. G.J.Gleicher und P.v.R.Schleyer, *ibid.*, 89, 582 (1967)
44. L.Pauling, "Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ.Press, Ithaca, N.Y., 1960
45. K.Ruedenberg und C.Edmiston, Rev.Mod.Phys., 35, 457 (1963)
46. K.G.Denbigh, Trans.Faraday Soc., 36, 936 (1940)
47. von Prof.P.v.R.Schleyer zur Verfügung gestellt:
Programm STRAIN, entwickelt in Princeton bei Prof.
K.Mislow

48. R.J.Abraham und K.Parry, J.Chem.Soc.B, 539 (1970)
49. D.W.Aksnes und J.Støgaard, Acta Chem.Scand., 27,
3277 (1973)
50. A.Goursot-Leray und H.Bodot, Tetrahedron, 27,
2133 (1971)
51. R.A.Scott und H.A.Scheraga, J.Chem.Phys., 42, 2209
(1965)
52. A.Y.Meyer und N.L.Allinger, Tetrahedron, 31, 1971
(1975)
53. R.J.Abraham und P.Loftus, J.C.S.Chem.Comm., 180 (1974)
54. Bibliotheksprogramm (SPSS) aus dem Katalog des Leibniz-
Rechenzentrums, München
55. A.Linder, "Statistische Methoden", Birkhäuser-Verlag,
Basel, 1960; W.Gellert, H.Küstner, M.Hellwich und
H.Kastner, "Großes Handbuch der Mathematik", Buch
und Zeit, Köln, 1970
56. J.A.Pople, W.G.Schneider und H.J.Bernstein, "High
Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw-Hill,
N.Y., 1959
57. H.S.Gutowsky, "Technique of Organic Chemistry", A.
Weissberger, Ed., Interscience Publishers, N.Y. 1960
58. J.W.Emsley, J.Feeney und L.H.Sutcliffe, "High Resolution
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press,
N.Y., 1966
59. A.Trifunac und G.Binsch, unveröffentlichte Ergebnisse
60. H.S.Gutowsky, J.Jonas, F.Chen und R.Meinzer, J.Chem.
Phys., 42, 2625 (1965)

61. D.F.Evans, J.Chem.Soc., 5575 (1963)
62. J.C.Ramey und W.S.Brey, J.Chem.Phys., 40, 2349 (1964)
63. T.D.Coyle, R.B.Johannesen, F.E.Brinckman und T.C. Farrar, J.Phys.Chem., 70, 1682 (1966)
64. K.A.McLauchlan, L.W.Reeves und T.Schaefer, Can.J.Chem., 44, 1473 (1966)
65. C.L.Bell und S.S.Danyluk, J.Amer.Chem.Soc., 88, 2345 (1966)
66. Soon Ng, J.Tang und C.H.Sederholm, J.Chem.Phys., 42, 79 (1965)
67. R.J.Abraham und L.Cavalli, Mol.Phys., 9, 67 (1965)
68. R.R.Dean und J.Lee, Trans.Faraday Soc., 64, 1 (1968)
69. F.Heatley und G.Allen, Mol.Phys., 16, 77 (1969)
70. J.W.Emsley, J.Feeney und L.H.Sutcliffe, "Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press, 1971
71. J.Homer und D.Callaghan, J.Chem.Soc.A, 518 (1968); J.Chem.Soc.B, 247 (1969)
72. A.L.van Geet, Anal.Chem., 40, 1914 (1968)
73. Allgemeine Literatur über Fluorverbindungen: W.A. Sheppard und C.M.Sharts, "Organic Fluorine Chemistry", W.A.Benjamin, Ed., N.Y., 1967; A.M.Lovelace, D.A. Rausch und W.Postelnek, "Aliphatic Fluorine Compounds", Reinhold, N.Y., 1958.

Lebenslauf

Peter Capriel

geboren am 24.4.1945 in Bukarest/Rumänien

Schule:

1.9.1951 - 30.6.1955	Volksschule
1.9.1955 - 31.7.1962	Gymnasium (Abitur)
Aug.1962 - Sept.1963	Praktikum in der Abteilung Org. Chemie der TH Bukarest

Hochschule:

WS 1963/64	Immatrikulation an der TH Bukarest für ein Studium der Chemie
21.6.1968	Diplomprüfung
19.9.1968 -	Tätigkeit als Dipl.Chem. am Inst.f.
11.10.1972	Org.Chemie (Prof.C.D.Nenitzescu) Bukarest
17.10.1972	Übersiedlung in die Bundesrepublik Deutschland
1.5.1973	Beginn der Dissertation bei Prof. Gerhard Binsch; Thema: "Konformations- analyse asymmetrischer Ethane"
1.1.1974	Tätigkeit als Wissenschaftlicher Angestellter bei der Universität München; Hauptaufgabe: Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums

